

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANDRESSA CORDEIRO FRIESEN

MODELAGEM DA SORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO
CÁLCULO FRACIONÁRIO

CURITIBA
2013

VANDRESSA CORDEIRO FRIESEN

MODELAGEM DA SORÇÃO DE METAIS PESADOS UTILIZANDO
CÁLCULO FRACIONÁRIO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

CURITIBA
2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente Deus pela minha vida.

Ao professor Dr. Marcelo Lenzi pelo tempo dedicado na orientação deste trabalho, inclusive nos fins de semana. Agradeço pela paciência, confiança em mim depositada e pela amizade.

Ao meu pai Walter, minha mãe Ivete e minha irmã Vandislene, pela compreensão, incentivo, carinho e por serem a base e sustentação da minha vida. Sou muito grata a Deus pela família que tenho!

Ao meu noivo Wanderson, pelo companheirismo, incentivo, amor e paciência. Obrigada por fazer parte de minha vida!

À minha amiga Cristina que acompanhou esta etapa desde o início e muito me apoiou.

Aos meus amigos, Glaucio e Fernanda, pelas conversas alegres e motivadoras.

Enfim à todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta conquista.

À CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Entre os metais pesados lançados no meio ambiente, destaca-se o chumbo, o qual é frequentemente detectado em efluentes industriais. Surge a natural necessidade de busca de métodos de remoção destes metais de maneira econômica e eficiente, destacando-se a bio-sorção utilizando a macrófita aquática *Eichhornia crassipes*.

O presente trabalho propõe a modelagem matemática para descrever os resultados da sorção de metais pesados (chumbo) por meio de modelos reacionais de ordem inteira e de ordem fracionária. A partir de dados experimentais reportados na literatura, foram realizadas tarefas de estimação de parâmetros com métodos determinísticos e estocásticos para correta descrição dos dados experimentais. Consideraram-se duas abordagens para a modelagem. Para a Abordagem 01, um dos conjuntos de dados experimentais foi utilizado para estimação de parâmetros e o outro para a validação dos modelos propostos. Na Abordagem 02, os conjuntos de dados foram simultaneamente utilizados para a estimação dos parâmetros. Foi realizada a análise e validação estatística dos modelos e determinação das regiões de confiança e em todos os estudos realizados a ordem do modelo permaneceu de fato fracionária.

O modelo de ordem fracionária apresentou melhores resultados quando comparados ao modelo de ordem inteira. Ainda, o modelo fracionário, na Abordagem 01, conseguiu ser utilizado de forma satisfatória para a extrapolação de condições experimentais, fato não alcançado pelo modelo de ordem inteira. Em ambas as abordagens de estimação, o coeficiente de correlação entre modelo e experimentos foi superior a 0,99.

Palavras-chave: modelo fracionário, *Eichhornia*, chumbo, sorção

ABSTRACT

Lead, one of the main heavy metals released into the environment, is frequently present in industrial wastewaters. Therefore, a natural need to develop economic and efficient methods of removal arises, being the biosorption using the macrophyte *Eicchornia crassipes* a highlighted process.

The present work presents mathematical models to describe the results of the sorption of heavy metals (lead) by considering integer order and fractional order reaction models. From experimental data reported in the literature, parameter estimation tasks were performed with deterministic and stochastic methods for correct description of the experimental data. Two approaches were considered to modeling. In Approach 01, one of the sets of experimental data was used for parameter estimation and another for validation of the proposed models. In Approach on 02, experimental data sets were simultaneously used for parameter estimation. Statistical analysis and validation of models was also performed and determination of confidence regions and in all studies the model order remained in fact fractional.

The fractional order model showed better results when compared to the integer order model. In Approach 01, the fractional model could be used satisfactorily for the extrapolation of experimental conditions, which was not achieved by modeling the entire order. In both approaches allowed the correlation coefficient between the model and experiments was 0.99.

Keywords: fractional model, *Eicchornia*, lead, sorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Interpretação geométrica da derivada fracionária	18
Figura 4.1: Gráfico dos Resíduos para o experimento r20c10	50
Figura 4.2: Gráfico dos Resíduos para o experimento r20c15	51
Figura 4.3: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo para r20c10	52
Figura 4.4: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo para r20c15	52
Figura 4.5: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, r20c10	53
Figura 4.6: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, r20c15	53
Figura 4.7: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, r20c10 - ordem inteira.....	54
Figura 4.8: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, r20c15 - ordem inteira.....	54
Figura 4.9: Variância de Predição de Experimentos Futuros, r20C10.....	55
Figura 4.10: Variância de Predição de Experimentos Futuros, r20C15.....	56
Figura 4.11: Região de confiança para problema linearizado considerando abordagem completa e simplificada.....	56
Figura 4.12: Região de confiança para o problema não linearizado considerando abordagem completa e simplificada.	57
Figura 4.13: Correlação Paramétrica negativa	58
Figura 4.14: Gráfico dos Resíduos para a modelagem global – r20c10.....	62
Figura 4.15: Gráfico dos Resíduos para a modelagem global – r20c15.....	62
Figura 4.16: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo global – r20c10	63
Figura 4.17: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo global – r20c15	63
Figura 4.18: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, global.	64
Figura 4.19: Valores experimentais e valores preditos <i>versus</i> tempo, global - inteiro	64
Figura 4.20 Variância de Predição de Experimentos Futuros, global.....	65
Figura 4.21: Região de confiança para problema linearizado considerando abordagem completa e simplificada para o modelo global	66
Figura 4.22: Região de confiança para o problema não linearizado considerando para abordagem completa e simplificada para o modelo global	67
Figura 4.23: Comparação entre as duas abordagens	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Trabalhos mais recentes envolvendo sorção de metais pesados.....	23
Tabela 3.1: Dados experimentais utilizados para modelagem dinâmica.....	27
Tabela 3.2: Gráficos utilizados para diagnóstico da estimação.....	42
Tabela 3.3: Equações para o cálculo do coeficiente de correlação.....	43
Tabela 3.4: Equações para teste de comparação do resíduo.....	43
Tabela 4.1: Resultados da estimação de parâmetros – Abordagem 01.....	48
Tabela 4.2: Teste de comparação de conjuntos: experimental e modelo – Abordagem 01.....	49
Tabela 4.3: Teste do resíduo – Abordagem 01.....	50
Tabela 4.4: Resultados da estimação de parâmetros – Abordagem 02.....	60
Tabela 4.5: Teste de comparação de conjuntos: experimental e modelo – Abordagem 02.....	61
Tabela 4.6: Teste do resíduo – Abordagem 02	61

NOMENCLATURA

$[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}$: matriz de sensibilidade, de ordem NE.NR x NP

B*: matriz de sensibilidade modificada

delta: diferença entre os valores experimentais e os preditos

$\overline{\text{delta}}$: Média aritmética dos valores de delta_i

$E_{\alpha, \beta}^{(k)}(z)$: derivada de ordem k da função de Mittag-Leffler

F_{OBJ}: Função objetivo

$[G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)}$: matriz de derivadas de F_{OBJ} em relação aos parâmetros, θ , e aos valores experimentais, y^E , com ordem NP x NE.NR

h_{ij} : elementos da matriz Hessiana

$[H_\theta]_{(NP \times NP)}$: matriz Hessiana de F_{OBJ}, com ordem NP x NP

k: parâmetro a ser estimado

NE: número de experimentos

NP: número de parâmetros

NR: número de réplicas

$r_{\theta 1 - \theta 2}$: correlação paramétrica

t: tempo (dias)

$[V_\theta]_{(NP \times NP)}$: matriz de variância paramétrica, de ordem NP x NP

$[V_{r_\theta}]_{(NP \times NP)}$: matriz de correlação paramétrica, de ordem NP x NP

$[V_{y^E}]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)}$: matriz de variância experimental, de ordem NE.NR x NE.NR

y: concentração de Chumbo na fase aquosa

y_0 : concentração inicial de Chumbo na solução aquosa

$\overline{y^E}$: Média aritmética dos componentes do vetor y^E

$\overline{y^M}$: Média aritmética dos componentes do vetor y^M

y^E : valor experimental da variável dependente

y^M : valor predito pelo modelo para a variável dependente

Z: parâmetro da função de Mittag-Leffler

Letras gregas:

α : ordem da derivada fracionária (parâmetro a ser estimado)

$\epsilon_k(t, y; \alpha, \beta)$: Função Epsilon de ordem k.

$\delta_{(y^E)}^2$: variância experimental

$\delta_{y^M}^2$: variância do modelo

$\delta_{y^E - y^M}^2$: Covariância entre os componentes do vetor y^E e do vetor y^M

$\delta_{\text{delta}_i}^2$: Variância dos valores de delta_i

θ : Vetor de parâmetros a serem estimados

θ_i^* : parâmetro estimado

$\Gamma(x)$: função Gamma

Sobrescrito:

-1: representa a matriz inversa

T: representa a matriz transposta

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	11
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
1. Cálculo Fracionário.....	13
1.1. Introdução	13
1.2. Histórico	13
1.3. Aplicações	14
1.4. Definição e representações	15
2. Métodos de remoção de metais pesados	18
3. Metais Pesados	21
4. Cálculo Fracionário na Sorção de Metais Pesados.....	22
5. Análise da revisão bibliográfica.....	26
Capítulo 3 – METODOLOGIA	27
1. Dados experimentais	27
2. Formulação do Modelo Matemático	28
3. Estimativa dos parâmetros do modelo	29
4. Avaliação Estatística dos Parâmetros Estimados	33
5.1. Cálculo da Variância dos Parâmetros	33
5.2. Determinação das regiões de confiança	36
5.2.1. <i>Região de confiança dos parâmetros</i>	36
5.2.2. <i>Região de confiança das previsões do modelo</i>	37
5. Desenvolvimento das equações do modelo fracionário e cálculo de variância paramétrica.....	39
6. Desenvolvimento das equações do modelo de ordem inteira e cálculo de variância paramétrica.....	41
7. Análises Estatísticas para Avaliação do Ajuste.....	42
7.1. Análise Gráfica	42
7.2. Análise Numérica.....	42
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
1. Introdução	45
2. Resultados – Abordagem 01	46
3. Resultados – Abordagem 02	59
Capítulo 5 – CONCLUSÕES	69
Capítulo 6 – REFERÊNCIAS	70

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia aliado ao crescimento da população e o consequente aumento das atividades industriais trouxe benefícios e praticidade, por exemplo, dos aparelhos portáteis, movidos a pilhas e baterias. Entretanto, com este avanço crescem também as gerações de resíduos, muitas vezes tóxicos a saúde humana. A exemplo disto podem-se citar os metais pesados, como o chumbo, que é disponibilizado no meio ambiente em qualquer fase durante a mineração, fundição, processamento, uso, reciclagem e disposição. Entre as aplicações deste metal destacam-se: fabricação de baterias, munição, pigmentos, material fotográfico, pintura, isolamento acústico, ligas e revestimentos de cabos telefônicos.

O chumbo pode causar vários efeitos indesejáveis à saúde humana tais como: aumento da pressão sanguínea, danos aos rins, abortos, alterações no sistema nervoso e danos ao cérebro (principalmente no feto, durante a gestação), diminuição da fertilidade do homem, diminuição da aprendizagem em crianças, modificações no comportamento das crianças, como agressão, impulsividade e hipersensibilidade (ICZ, 2013).

Diante deste cenário, além do descarte correto dos dispositivos que contém chumbo ou outro metal pesado, faz-se necessário o tratamento dos efluentes industriais que contenham tais metais. Para isto existem os mais diversos métodos como a troca iônica, precipitação química e o mais inovador que é a bioissorção. Para este último processo utilizam-se sorventes de origem natural que possuem capacidade de acumular metais pesados, além de possuírem baixo custo (GUPTA e RASTOGI, 2007).

A técnica de bioissorção baseia-se na capacidade de ligação entre o metal e o adsorvente, sendo que o adsorvente como já mencionado anteriormente é de origem natural podendo ser: biomassa, bactérias, fungos ou algas (MONTANHER, 2009). A utilização de macrófitas tem ganhado destaque, por apresentarem baixo custo e serem eficientes na remoção de metais. A macrófita *Eichhornia crassipes* se mostrou eficiente na remoção de alcatrão, remoção de fenóis em presença de níquel, cobre e zinco (VERMA et al., 2008), remoção de mercúrio entre outros (MALIK, 2007).

O desenvolvimento de modelos matemáticos para o processo de bio-sorção é uma ferramenta importante para o desenvolvimento de processos industriais. Este trabalho tem como objetivo principal propor um modelo matemático para prever os resultados da sorção e proporcionar um conhecimento mais aprofundado do processo, facilitar a otimização e também o dimensionamento de sistemas em escala industrial.

A modelagem proposta se aplica a sistemas de sorção de chumbo utilizando-se macrófitas aquáticas, utilizando-se de uma nova alternativa que é o cálculo fracionário, que tem a característica de descrever sistemas porosos como é o caso da macrófita.

Outros pesquisadores já propuseram modelos de sorção baseados em cálculo fracionário (BROUERS, 2005; GASPARD, 2006), entretanto nenhum deles realizou a análise de erros do modelo proposto e sua validação estatística, desta forma, o grande diferencial deste trabalho é, além de propor um modelo para a sorção de chumbo com a macrófita, realizar a análise de erros e a validação estatística do modelo, principalmente o erro da ordem fracionária.

Constitui-se como objetivo geral desta pesquisa a modelagem da dinâmica de sorção de chumbo por meio da macrófita aquática *Eichhornia crassipes*. E como objetivos específicos:

- Desenvolvimento de modelo de dinâmica de sorção baseado em cálculo fracionário;
- Estimação de parâmetros;
- Análise de erros da modelagem;
- Validação estatística do modelo.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Cálculo Fracionário

1.1. Introdução

O cálculo fracionário lida com integrais e derivadas de ordem arbitrária, podendo esta ser um número real ou até mesmo complexo. Derivadas e integrais de ordem fracionária são um poderoso instrumento para a descrição de propriedades de memória e hereditárias de diferentes substâncias. Esta é a maior vantagem dos modelos de ordem fracionária em comparação aos de ordem inteira, nos quais, de fato, tais efeitos são negligenciados. (PODLUBNY, 1999). Assim o cálculo fracionário apresenta como principal atrativo o poder de generalização de modelos (ISFER, 2009).

Apesar de surgirem novas teorias, o foco principal das pesquisas foi a aplicação do ferramental existente às ciências experimentais, visando a descrição matemática de sistemas poliméricos, eletroquímicos, biológicos, bem como a descrição de fenômenos de transporte e o desenvolvimento de técnicas de controle de processos (ISFER, 2009).

1.2. Histórico

A integração e diferenciação de ordem não inteira não é algo novo, sabe-se que o interesse pelo assunto já foi mencionado em 1859 por Leibniz em uma carta para L'Hospital em 1695. (OLDHAM, SPANIER, 2006).

Os primeiros estudos mais sistemáticos foram feitos no início do século 19 por Liouville, Riemann, embora antes deles Euler e Lagrange já tinham feito suas contribuições (OLDHAM, SPANIER, 2006).

O cálculo fracionário se desenvolveu intensivamente a partir de 1974 quando ocorreu a primeira conferência internacional sobre o assunto (HILFER, 2000). Nessa conferência, ou congresso, diversos assuntos foram tratados, incluindo o cálculo fracionário propriamente dito, operadores generalizados, inequações obtidas através do cálculo fracionário e aplicações do cálculo fracionário em modelos estatísticos (CAMARGO, 2009).

Os resultados deste congresso foram consideráveis, pois após poucos anos de sua realização, aumentou muito o número de pesquisadores sobre o cálculo fracionário e em 1984 aconteceu o segundo congresso internacional, na Escócia (CAMARGO, 2009).

Abel em 1823 foi provavelmente o primeiro a encontrar uma aplicação do cálculo fracionário. Ele resolveu o problema da tautócrona, isto é, determinar a curva tal que o tempo de descida de um corpo abandonado sobre ela e sujeito à ação da gravidade seja o mesmo independentemente do ponto onde este seja abandonado (CAMARGO, 2009), entretanto não usou diretamente o cálculo fracionário para solucioná-lo, mas mostrou que era possível escrever a solução em termos de derivadas fracionárias, o que mais tarde foi comprovado por Liouville. (HILFER, 2000)

1.3. Aplicações

Até pouco tempo, o cálculo fracionário era considerado apenas uma teoria matemática sem aplicações, mas nos últimos anos houve uma explosão de pesquisas nos mais diversos ramos da ciência, desde a física da difusão e fenômenos advectivos a controle de sistemas a finanças e economia (MACHADO, 2003). Desde o surgimento do cálculo fracionário, a viscoelasticidade é o campo onde existe a maior aplicação, isso devido ao seu fenômeno de tratar de efeitos de memória (MACHADO, 2003). Apesar disso, existem outras aplicações como em finanças, processos estocásticos, e em diversas áreas dentro das ciências aplicadas e engenharia. (MACHADO, 2003).

Nas últimas décadas, as publicações tem se concentrado em processamento de sinais, modelagem e controle. Mais especificamente, as aplicações aparecem nas seguintes áreas:

- ferramentas e técnicas analíticas e numéricas;
- avanços no cálculo de variáveis e controle ótimo de sistemas dinâmicos;
- explorações fundamentais das relações constitutivas da mecânica, elétrica e térmica e outras propriedades de diversos materiais de engenharia tais como: polímeros viscoelásticos, espumas, géis, tecidos animais;

- entendimentos fundamentais de ondas e fenômenos difusivos, suas medidas e verificações, incluindo aplicações na física de plasma;
- aplicações em bioengenharia e biomedicina;
- modelagem térmica de sistemas de engenharia tais como freios e ferramentas;
- Processamento de imagens e sinais (MACHADO, 2003).

1.4. Definição e representações

A derivada de Caputo é largamente utilizada na engenharia e em computação numérica, embora a de Riemann-Liouville foi usada em muitos trabalhos mais antigos ao invés da derivada de Caputo. (DENG, 2006)

Riemann-Liouville e Caputo são equivalentes sob condições iniciais homogêneas. Entretanto quando a derivada de Caputo é escolhida, ela permite especificar condições iniciais não homogêneas caso deseje-se, pois ela apenas requer que as condições iniciais sejam dadas em termos das derivadas inteiras das funções desconhecidas, as quais tem significado físico claro. (DENG, 2006)

Uma derivada de ordem inteira, n , com $n \in \mathbb{Z}$, pode ser representada da seguinte forma:

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{h^n} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} f(x - rh)$$

$$\binom{n}{r} = \frac{n.(n-1).(n-2) \dots (n-r+1)}{r!}$$

As derivadas de ordem não inteira constituem uma generalização da expressão acima, permitindo que a ordem da derivada, α , seja tal que $\alpha \in \mathbb{R}$, diferentemente das derivadas de ordem inteira. (OLDHAM e SPANIER, 2006). Enquanto derivadas de ordem inteira necessitam apenas de um valor do domínio da função, aquele no qual se deseja obter o valor da derivada, a representação e o cálculo de derivadas de ordem fracionária necessitam de dois valores. Além daquele valor, no qual se deseja a derivada, torna-se necessário um segundo valor representando um valor qualquer, tal que $a < x$, que tem o papel de atuar como um terminal inferior, definindo o limite do domínio da função ou da derivada (ISFER, 2009). Assim, a representação de uma derivada de ordem fracionária α , sendo $\alpha \in \mathbb{R}$, é dada por:

$$f^{(\alpha)}(x) = \frac{d^\alpha f(x)}{dx^\alpha} = {}_a D_x^\alpha f(x)$$

Existem diversas formas de cálculo e representação de ${}_a D_x^\alpha f(x)$, sendo que cada uma representa vantagens e desvantagens.

As definições mais conhecidas para a derivada fracionária são a de: Riemann-Liouville, Caputo, Grünwald-Letnikov e Weyl. A escolha de qual definição usar depende do problema a ser trabalhado. Por exemplo, se existirem condições iniciais a definição de Caputo se mostra mais conveniente; se o trabalho envolver problemas numéricos a de Grünwald-Letnikov se mostra mais útil (CAMARGO, 2009).

Definição de Riemann-Liouville

Esta definição está baseada no fato de a derivada ser a operação inversa da integração e na lei dos expoentes. Estabelece-se que a derivada de ordem fracionária é a derivada de ordem inteira de uma integral de ordem fracionária.

A expressão de Riemann-Liouville para o cálculo de derivadas fracionárias pode ser expressa por:

$${}_a D_x^p f(x) = \left(\frac{d}{dx} \right)^{m+1} \int_a^x (x-\tau)^{m-p} f(\tau) d\tau, \text{ onde } (m \leq p \leq m+1) \quad (2.1)$$

A maioria dos processos dinâmicos não permite descontinuidades e a compreensão deste fato é importante para a aplicação adequada dos métodos de cálculo fracionário. (PODLUBNY, 1999)

Definição de Caputo

A definição é bastante semelhante a de Riemann-Liouville, mas aqui se inverte a ordem de integração fracionária com a ordem de derivação. Esta definição é um pouco mais restritiva do que a de Riemann-Liouville, pois requer a integrabilidade da derivada de ordem n da função (CAMARGO, 2009).

A maior vantagem da definição de Caputo é que as condições iniciais para as equações diferenciais fracionárias são de ordem inteira, que possibilitam melhor interpretação física. (PODLUBNY, 1999). Além disso, outra diferença entre a aproximação de Riemann-Liouville e Caputo é que esta última apresenta

derivada de função constante igual à zero, já para polinômios não constantes, as duas definições coincidem. Partindo da interpretação física da derivada de constante ser nula, alguns autores julgaram que a derivada de Caputo é mais precisa que a de Rieman-Liouville. (CAMARGO, 2009)

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - n)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\tau) d\tau}{(x - \tau)^{\alpha + 1 - n}}, \text{ onde } (n - 1 < \alpha < n) \quad (2.2)$$

A derivada fracionária segundo Caputo incorpora os valores iniciais da função e de suas derivadas de ordem inteira menores que ou iguais a $m - 1$. Este fato é fundamental para o desenvolvimento do cálculo fracionário. (CAMARGO, 2009)

Definição de Grünwald-Letnikov

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ n, h = x - a}} h^{-\alpha} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{\alpha}{r} f(x - rh) \quad (2.3)$$

Do ponto de vista teórico, a classe de funções para as quais a derivada fracionária de Grünwald-Letnikov é definida é bastante limitada. Entretanto, na maioria dos processos físicos, químicos e outros, trabalha-se com funções em que se aplica a definição de Grünwald-Letnikov. (PODLUBNY, 1999)

Interpretação da derivada fracionária

Devido à quantidade e à complexidade de representações existentes para derivadas de ordem fracionárias, a existência de uma interpretação física torna-se não tão clara e objetiva quanto para a ordem inteira (MACHADO, 2003). Segundo o autor, diversos pesquisadores propuseram diferentes aproximações para tal interpretação, porém uma alternativa plausível é abordagem probabilística. Para ilustração, MACHADO (2003) considerou a representação de Grünwald-Letnikov indicada a seguir, obtida a partir de derivadas retrógradadas:

$$D^\alpha [x(t)] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{1}{h^\alpha} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) \cdot x(t - k \cdot h) \right], \text{ sendo } \gamma(\alpha, k) = (-1)^k \cdot \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{k! \Gamma(\alpha - k + 1)}$$

A partir dessa representação, observa-se que a derivada de ordem fracionária pode ser vista como uma soma ponderada, de valores da função $x(t)$ para $k=0$ e valores passados de $x(t)$, obtidos para $k>1$, ou seja, para $x(t-h)$, $x(t-2h)$... e assim por diante. O fator de ponderação de $x(t)$, dado por $\gamma(\alpha, k)$, será sempre 1 para $0 < \alpha < 1$, sendo $\gamma(\alpha, 0) = 1$; para os demais valores, quanto mais próximo for do valor presente, $x(t)$, mais próximo de 1 é o fator de ponderação (ISFER, 2009). A figura ilustra graficamente o cálculo de uma derivada de ordem fracionária.

Observa-se que a definição de Grünwald-Letnikov para a derivada fracionária corresponde à inclinação θ do triângulo composto pela sua base h^α , dada por $x(0)$, valor presente e $E(x)$, situado em $t = h^\alpha$, que representa a média dos valores ponderados. Sendo a base paralela ao eixo t , quando $\alpha = 1$, todos os valores de γ são iguais a zero, e o valor imediatamente antes da informação presente tem um valor igual a 1, resultando na fórmula da tangente. Já, quando $\alpha = 0$, todos os valores de γ são iguais a zero, e apenas o valor presente que é igual a 1, resultando no próprio valor da função. Assim, ao passo que $h \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow D^\alpha[x(t)]$ (MACHADO, 2003).

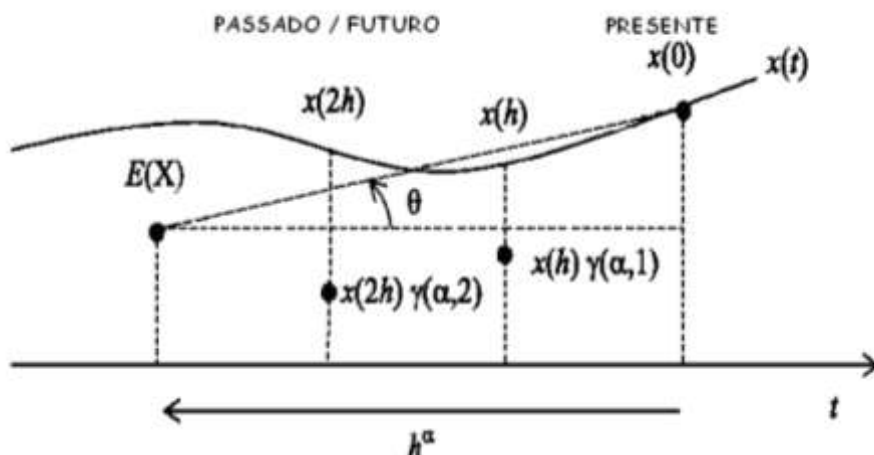


Figura 2.1 – Interpretação geométrica da derivada fracionária

2. Métodos de remoção de metais pesados

Toxicidade cumulativa e o impacto ambiental dos metais pesados têm motivado preocupação no decorrer dos últimos anos, elevando significativamente as pesquisas com o intuito de desenvolver tecnologias

alternativas para a remoção de substâncias nocivas ao ambiente provenientes de efluentes industriais (VOLESKY E HOLAN, 1995).

São diversos os meios para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, entre eles: precipitação química, coagulação, troca iônica entre outras, mas esses processos são pouco eficientes, custosos e podem gerar lamas tóxicas. A seguir métodos empregados no tratamento de efluentes contendo metais pesados serão brevemente abordados (SARI et al., 2007).

I. Troca Iônica

Técnica baseada no emprego de um sólido capaz de trocar íons (permutador de íons) com a solução que está em contato. Para a remoção de metais pesados o sólido (permutador) deve trocar cátions. Materiais mais usados para esta técnica: resinas orgânicas sintéticas ou zeólitas.

Utiliza-se este método para tratamento contínuo de efluentes com concentrações baixas, em geral quando se necessita regenerar metais nobres.

II. Precipitação Química

Baseia-se no princípio de alguns metais serem insolúveis em água em determinado pH. Adicionam-se agentes precipitantes (Hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio) a uma solução contendo metais pesados, e estes precipitam como hidróxidos, carbonatos ou sulfetos do metal.

É um método indicado para efluentes com grandes concentrações e vazões, mas pode ser desvantajoso por formar muita lama e por sua eficiência ser afetada pelo pH do meio ou presença de outros sais.

III. Método Eletroquímico

Técnica baseada na desestabilização de contaminantes presentes numa solução aquosa através da passagem de uma corrente elétrica na solução. Tem sido cada vez mais comum o uso dessa técnica no tratamento de efluentes. Ao tratar soluções contendo metais pesados, que são íons positivos, eles migram para o cátodo onde acontece a oxidação.

Com esta técnica pode-se reciclar o metal recolhido, remover em uma única etapa de tratamento e tratar efluentes com altas concentrações. Entretanto

há um custo elevado para operar o sistema visando alcançar níveis satisfatórios e o perigo da utilização de elevada potência elétrica.

IV. Biossorção

A biossorção é definida por Volesky (1986) como um processo onde o material sólido de origem vegetal ou animal e seus derivados (biossorvente) são usados para remover os metais contidos na solução aquosa (sorvato).

O processo de biossorção apresenta grande potencial no tratamento de efluentes industriais surgindo como alternativa competitiva frente às tecnologias convencionais, porém os princípios que o cercam precisam ser bem conhecidos evitando o fracasso do tratamento. O estudo dessa tecnologia foi iniciado no começo da década de 80 (VOLESKY et al., 2001), as pesquisas mostraram que muitos materiais biológicos têm potencial para remover metais pesados.

A captura dos íons metálicos feito pela biomassa no processo de biossorção se dá através de interações físico-química entre os íons metálicos e os grupos funcionais contidos na biomassa. Esse é um processo relativamente rápido e adequado para remover metais, pois podem ser reversíveis, além de ser seletivo e dispensar o uso de reagentes adicionais.

Em geral o processo de biossorção é baseado em várias etapas, adsorção, separação sólido-líquido e recuperação do metal adsorvido. O processo sofre influência de fatores como pH, concentração de biomassa, concentração de metais pesados na solução, temperatura, presença de outros íons na solução, entre outros (AKAR E TUNALI, 2006).

Como vantagens da biossorção em relação aos métodos anteriores destacam-se: uso de materiais biológicos que são de baixo custo, possibilidade de reutilização do biossorvente, minimização do volume de lama química, tratamento de grandes volumes de efluente, baixo custo operacional, alta eficiência ao tratar efluentes diluídos (ARAUJO, 2011).

Vários tipos de biomassa podem remover metais pesados, mas os mais convenientes ao processo em larga escala devem ter elevada capacidade e seletividade ao ligar metais. Uma infinidade de materiais biológicos como bactérias, resíduos agrícolas, fungos, algas, plantas aquáticas tem sido investigado. (ARAUJO, 2011)

Gupta e Rastogi (2007) estudaram a bioabsorção de Pb (II) por algas verdes (*Spirogyra* sp.) e constataram que essa espécie é eficaz ao tratar Pb (II).

3. Metais Pesados

Metais pesados fazem parte da vida humana participando de várias etapas do metabolismo celular e estão presentes naturalmente na crosta terrestre. (MARTINS, 2004). Eles tendem a se acumular nos ecossistemas devido a sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos, entretanto o aumento da concentração desses metais lançados ao meio ambiente pelos processos industriais tem consequências sérias à saúde humana e ao bem estar dos seres vivos em geral (SHENG, 2004). O mercúrio, o chumbo, o cromo e o cádmio são metais pesados, tóxicos para todos os tipos de vida, pois não desempenham nenhuma função biológica. Os metais pesados são bioacumulativos, pouco eliminados pelo organismo, podendo provocar sérios danos aos órgãos internos e diversos problemas de saúde. (REIDLER e GUNTHER, 2000)

Nos seres humanos os efeitos desses metais podem ser: bloqueio de grupos funcionais e substituição de metais essenciais, redução da taxa de crescimento, inibição enzimática, paralisação cerebral, problemas neurológicos e cerebrais em fetos, entre outros. (ICZ).

Especialmente o chumbo, que faz parte do presente estudo, pode causar danos no sistema nervoso, renal e reprodutor (MARTINS, 2004). Este metal é usado em vários setores da indústria, dentre a de baterias, revestimento de cabos, munições, proteção contra a corrosão, tintas e pigmentos, instalações de energia atômica e fundições (SHENG, 2004).

No Brasil o CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, a Resolução nº 430/2011 estabelece os seguintes limites de concentração de metais pesados em efluentes:

- Chumbo: 0,5mg/L Pb
- Cádmio: 0,2 mg/L Cd
- Mercúrio: 0,01 mg/L Hg

4. Cálculo Fracionário na Sorção de Metais Pesados

A sorção de metais pesados já foi discutida em vários trabalhos, e ainda é um assunto de muito interesse conforme já mencionado anteriormente. A Tabela 2.1 apresenta os trabalhos mais recentes envolvendo sorção de metais pesados.

A sorção de cobre, cádmio e chumbo utilizando-se quitosana (biopolímero) como sorvente foi estudada por KHAN et al. (2011). Em seu trabalho a isoterma de Langmuir ajustou melhor os dados experimentais; não houve estudo da dinâmica do processo.

Chu (2011) et al, estudaram a sorção de chumbo de efluente sintético, com casca de laranja como sorvente, novamente Langmuir ajustou melhor os dados. Houve simulação da dinâmica da sorção utilizando-se o algoritmo genético, mostrando-se que ele é muito bom para a estimação de parâmetros de modelos linearizados e muito melhor para os não lineares.

Em 2005, Pavasant e demais pesquisadores, utilizaram a macroalga *Caulerpa lentillifera* para a remoção de cobre, cádmio, chumbo e zinco de efluente sintético. A isoterma de Langmuir foi a mais adequada, novamente e a cinética foi ajustada com a equação de Weber e Morris (PAVASANT, 2005), por meio de regressão linear.

Gupta & Rastogi (2007), avaliaram a cinética e o equilíbrio na sorção de cádmio por meio da alga *Oedogonium* sp, como sorvente. Foram testadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo a primeira a que proporcionou melhor ajuste. Com relação a dinâmica, trabalhou-se com uma dinâmica de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem, com os parâmetros ajustados por meio de regressão linear. A dinâmica de pseudo segunda ordem foi a de melhor ajuste. Resultados semelhantes aos de Gupta e Rastogi foram obtidos por Du et al. (2011), para o mesmo metal (cádmio) mas como sorvente a casca de molusco, a dinâmica também foi de pseudo segunda ordem, mas a isoterma mais adequada foi a de Freundlich.

Tabela 2.1: Trabalhos mais recentes envolvendo sorção de metais pesados

Referência	Metais	Isotermas	Dinâmica	Adsorvente vegetal/mineral	Efluente sintético ou industrial
Ferreira, L. S. et al. (2011)	Ni, Zn, Pb	Langmuir e Freundlich	Sim	Microalgas	sintético
Pavasant, P. et al. (2005)	Cu, Cd, Pb, Zn	Langmuir e Freundlich	Sim	Macroalga <i>Caulerpa lentillifera</i>	sintético
Khan, A. et al (2011)	Cu, Cd, Pb	Freundlich, Langmuir e Temkin	Não	Biopolímero	sintético
Ncibi, M.C. et al (2009)	Cr (IV)		Sim	<i>Posidonia oceanica</i>	sintético
Chu, H. K. et al (2011)	Pb	Langmuir e Freundlich	Sim	Casca de laranja	sintético
Chen, Z. et al (2007)	Ni, Cu	Freundlich, Langmuir e Temkin	Sim	Alga <i>Undaria pinnatifida</i>	sintético
Cha, J. et al (2010)	Pb	Langmuir e Freundlich	Sim	Farinha de osso	sintético
Allouche, F. N. et al (2011)	Pb	Langmuir e Freundlich	Sim	<i>Posidonia oceanica</i>	sintético
Zhu, J. et al (2011)	Cu, Pb, Cr	Langmuir	Não	Montmorilonita	sintético
Gupta, V. K., Rastogi, A. (2007)	Cd	Langmuir e Freundlich	Sim	Oedogonium sp	sintético
Du, Y., Zhu, L., Shan, G. (2011)	Cd	Freundlich	Sim	Casca de molusco	sintético
Kocaoba, S. (2008)	Cd, Cr, Mn	Langmuir, Freundlich	Não	Sepiolita Natural	sintético
Gupta, S., Babu, B.V. (2009)	Cr (IV)	Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin	Sim	Serragem	sintético
Low, K.S., Lee, C.K., Leo, A. C. (1994)	Cu e Ni	Langmuir	Não	Casca de banana	Industrial/sintético

Brouers e Costa (2005) derivaram uma equação fractal para cinética de sorção em sistemas complexos. O objetivo foi desenvolver uma função universal caracterizada pelo comportamento exponencial e/ou lei de potencia. A equação proposta contém o parâmetro α , que representa o índice fractal do tempo, t , e o parâmetro n , que representa a ordem da reação:

$$\frac{dC_{n,\alpha}}{dt^\alpha} = -k_{n,\alpha} \cdot C_{n,\alpha}(t)^n \quad (2.4)$$

Os parâmetros foram estimados por meio de regressão linear com base em dados de sistemas de sorção em carbono ativado de contaminantes dissolvidos em fase líquida (fenol, ácido tânico, melanoidina) e poluentes da indústria têxtil. Menciona-se que os resultados foram satisfatórios em praticamente todos os casos, mas não apresenta de forma clara quais os valores dos parâmetros obtidos. O modelo também é avaliado na cinética do processo de fotossíntese, no qual obteve $\alpha = 0,96$. Não é feita qualquer validação estatística dos parâmetros encontrados.

Poucos meses depois, Gaspard (2006) et al. avaliaram o modelo de Brouers et al, estudando a cinética de sorção do fenol, ácido tânico e melanoidina em cinco tipos de carvão ativados, entre comerciais e alguns produzidos em laboratório. A solução da equação proposta por Brouers é:

$$C_{n,\alpha}(t) = C_e \left[1 - \left(1 + (n-1)(t/\tau_{n,\alpha})^\alpha \right)^{-1/(n-1)} \right] \quad (2.5)$$

A equação acima foi resolvida utilizando-se o software Matlab. Para o sistema contendo fenol, o melhor ajuste foi com o parâmetro n igual a 1, e o parâmetro α variou de 0,22 a 0,77 dependendo do tipo de carvão ativado utilizado. Obteve-se assim uma cinética de pseudo primeira ordem. A sorção do ácido tânico também foi de pseudo primeira ordem, com α variando de 0,33 a 0,58. Já para a sorção da melanoidina, a ordem da reação foi de 1,5 e o índice de tempo, α , foi 0,56.

Apesar dos valores encontrados do parâmetro α , não foi feita qualquer análise de erro e consequentemente nenhuma análise do intervalo de confiança dos parâmetros mostrando que eles de fato são fracionários.

A sorção já foi estudada por meio do cálculo fracionário nos trabalhos de Meilanov et al (2002). Segundo Meilanov, no estudo da cinética de adsorção, a interface entre as duas faces representa uma situação especial na qual é difícil determinar as propriedades da substância entre as fases. Ou seja, há grandes flutuações e não há a estrutura tradicional do tempo de relaxação. Deste modo as correlações entre tempo e espaço conduzem a existência do efeito de memória que pode ser contornado através do conceito de fractais, que leva em consideração, entre outras coisas, o uso da técnica de integração/diferenciação fracionária. Meilanov et al (2002) mediram a diferença de concentração dos cátions Sr^{2+} e Ca^{2+} em suas soluções salinas antes e depois da filtração através da célula com carvão ativado polarizado e não-polarizado, estabelecendo-se a dependência do tempo e da diferença de concentração, constituindo-se um processo de eletrosorção. Para o processo de adsorção do Ca^{2+} conseguiu-se estabelecer uma ordem fracionária ($\alpha=0,75$), já para o Sr^{2+} , verificou-se que ele tem caráter multifractal e foi necessário avaliar a variação da ordem da derivada com o tempo. Não foi realizada qualquer análise estatística do parâmetro obtido.

Santos et al (2011), desenvolveram uma isoterma para sorção de metais pesados utilizando o cálculo fracionário. O trabalho foi baseado no experimento de sorção de metais pesados utilizando a macrófita aquática *Eicchornia crassipes*, (Santos e Lenzi, 2000). A isoterma fracionária foi denominada Epsilon e comparada com as clássicas: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. O modelo proposto mostrou melhores resultados quando comparado aos modelos clássicos, possivelmente devido ao efeito de memória, característico do cálculo fracionário.

Ryba (2011) reportou a modelagem de sorção de metais pesados utilizando cálculo fracionário, envolvendo dados experimentais de biossorção de mercúrio apresentados na literatura. Em seu trabalho, Ryba conduziu a modelagem dinâmica e não a modelagem de equilíbrio. Foram propostos quatro modelos: dois de pseudo-primeira ordem com derivadas de ordem inteira, sendo um de área superficial constante (Mod. 1) e outro de área superficial variável (Mod. 2); o terceiro modelo (Mod. 3) de ordem inteira e de pseudo-segunda ordem; finalmente o quarto equacionamento matemático (Mod. 4) alternativo, baseado no modelo de pseudo-primeira ordem de área constante, porém assumindo derivadas de ordem fracionária da concentração de mercúrio em

relação ao tempo. Os resultados evidenciaram que os modelos semi-empíricos de pseudo-primeira ordem com área superficial constante (Mod. 1) e derivadas de ordem inteira e fracionária (Mod. 4) são os que melhor descreveram os resultados experimentais de referência. Os resultados calculados também demonstraram que a área superficial da macrófita com maior potencial de adsorção está muito abaixo das encontradas nos melhores adsorventes. Entretanto, considerando-se o grande volume de material adsorvente requerido em uma unidade de tratamento de metais pesados e o baixo custo dos biossorventes analisados, considera-se que as macrófitas investigadas apresentam potencial considerável de remoção de mercúrio de águas residuais.

Gomes et al (2012) propuseram um procedimento de análise de erros e sua influencia na estimação de parâmetros, focando o modelo de isoterma de ordem fracionária de sorção de metais pesados proposto por Santos et al (2000). Modelou-se o sistema de equilíbrio, o que não havia sido feito em trabalhos anteriores. Do ponto de vista estatístico o modelo fracionário se mostrou viável e mais eficiente do que os modelos clássicos de isotermas, isso provavelmente devido ao efeito de memória que possui e é característico de sistemas porosos como é o caso da raiz da macrófita aquática (onde ocorre o processo de sorção do metal pesado).

5. Análise da revisão bibliográfica

Analisando-se os trabalhos revisados, verifica-se que a modelagem da sorção usando cálculo fracionário não é algo novo, mas podem-se identificar algumas lacunas a serem preenchidas. Primeiramente, não foi encontrada a modelagem de sorção em macrófitas de metais pesados utilizando o cálculo fracionário. Pode-se observar, também, que nenhum dos modelos propostos na literatura tem foco na análise de erro e validação estatística dos parâmetros estimados. Desta forma o presente trabalho desenvolveu-se para proporcionar as seguintes contribuições:

- Modelagem de sorção de metais pesados em macrófitas utilizando cálculo fracionário;
- Análise de erro dos parâmetros e validação estatística do modelo.

Capítulo 3 – METODOLOGIA

1. Dados experimentais

Neste trabalho foram empregados os resultados experimentais reportados por Santos (1999) e Santos e Lenzi (2000). Macrófitas *Eichhornia crassipes* foram coletadas de uma lagoa existente no Distrito de São Domingos, Maringá, Paraná, Brasil para o desenvolvimento do processo de remoção de chumbo de soluções de efluente sintético. Segundo os autores, as plantas colhidas possuíam aproximadamente as mesmas medidas de tamanho, idade, número de folhas, sendo submetidas à limpeza para eliminação de eventuais resíduos. Após esta etapa de caracterização e preparo, foram acondicionadas em casa de vegetação para climatização.

Os experimentos reportados foram realizados em uma casa de vegetação com uso de recipientes plásticos de capacidade de 20L. Nestes recipientes, foram adicionados 15L de água e uma quantidade de macrófitas de modo a ser obtida uma concentração de 20 g_{macrófita}/L. Após este acondicionamento, em cada recipiente foi adicionada uma solução contendo efluente sintético de chumbo. Este efluente foi obtido a partir de soluções aquosas de nitrato de chumbo, Pb(NO₃)₂ (Sigma Aldrich – grau de pureza superior a 99%, sendo utilizado como recebido). Foram preparadas soluções contendo concentrações de 10 mg_{Pb}/L e 15 mg_{Pb}/L a serem utilizadas nos experimentos de estudo do comportamento dinâmico da sorção do chumbo. A Tabela 3.1 apresenta os resultados de concentração de chumbo na solução (C – mg_{Pb}/L) para cada um dos instantes de amostragem. Ressalta-se que os dados foram normalizados para a etapa de modelagem. Finalmente, segundo os autores, as análises quantitativas foram feitas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica, modalidade chama (Varian, Spectr AA 10 Plus).

Tabela 3.1: Dados experimentais utilizados para modelagem dinâmica

Experimento-01										
r20c10	C/C ₀	1	0,479	0,292	0,214	0,142	0,075	0,049	0,049	
C₀ = 10mgPb/L										
Experimento-02										
r20c15	C/C ₀	1	0,519	0,389	0,217	0,161	0,088	0,041	0,041	
C₀ = 15mgPb/L										
Amostragem	t – [dias]	0	0,125	0,250	0,375	0,5	1	2	3	

2. Formulação do Modelo Matemático

A modelagem do processo de sorção do chumbo pela macrófita foi realizada a partir do comportamento da concentração de chumbo na solução aquosa. Inicialmente, esta tarefa foi conduzida a partir de um processo de primeira ordem, como descrito pela Eq. (3.1). Esta expressão, em linhas gerais, considera a migração/sorção do chumbo para a macrófita como uma “reação” de 1ª. ordem, como sugerido por Gaspard et al. (2006).

$$\frac{dy(t)}{dt} = -k \cdot y(t) \quad y(t=0) = y_0 \quad \rightarrow \quad y(t) = y_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.1)$$

Onde: y -concentração de chumbo na fase aquosa; y_0 -concentração inicial de chumbo no efluente sintético.

Observa-se que a Eq. (3.1) representa um modelo de ordem inteira em relação à derivada e possui o parâmetro cinético k a ser estimado. Desta forma, conforme ilustrado por Brouers e Sotolongo-Costa (2005), o modelo pode ser generalizado para uma derivada de ordem fracionária α . Entre outras implicações, além da generalização, a derivada fracionária possui efeito de memória tipicamente encontrado em cenários envolvendo fenômenos de transporte em sistemas estruturados e irregulares (GIONA e ROMAN, 1992). Portanto, a Eq. (3.1) pode ser reescrita como:

$$\frac{d^\alpha y(t)}{dt^\alpha} = -k \cdot y(t) \quad y(t=0) = y_0 \quad (3.2)$$

A equação diferencial fracionária, Eq. (3.2), que é o modelo a ser usado na descrição do comportamento dinâmico da concentração de chumbo na solução aquosa, pode ser resolvida analiticamente utilizando a técnica de Transformada de Laplace (RICE e DO, 1994). Para tanto, pode-se considerar a representação de Caputo para a derivada fracionária de ordem α . A solução analítica do modelo é dada pela Eq. (3.3):

$$y(t) = y_0 \cdot \varepsilon_0(t, -k; \alpha, \alpha) \quad (3.3)$$

Onde: ε_0 é a função Épsilon, definida por:

$$\varepsilon_k(t, y; \alpha, \beta) = t^{\alpha-k+\beta-1} \cdot E_{\alpha, \beta}^{(k)}(y \cdot t^\alpha) \quad (3.4)$$

Onde: $E_{\alpha,\beta}^{(k)}$ é a derivada de ordem k da função de Mittag-Leffler (PODLUBNY, 1999):

$$E_{\alpha,\beta}^{(k)}(z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(j+k)! \cdot z^j}{j! \cdot \Gamma(\alpha \cdot (j+k) + \beta)} \quad (3.5)$$

Onde: $\Gamma(x)$ é a função Gamma, definida por $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt$, possuindo as seguintes propriedades relacionadas à sua derivada (LEBEDEV, 1972):

$$\Psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)} \quad (3.6)$$

$$\Gamma'(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} \cdot \ln(t) dt \quad (3.7)$$

$$\Gamma''(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} \cdot (\ln(t))^2 dt \quad (3.8)$$

$$\Psi(1, 1+x) = \Psi(1, x) - \frac{1}{x^2} \quad (3.9)$$

$$\Psi(1, x) = \frac{\Gamma''(x)}{\Gamma(x)} - (\Psi(x))^2 \quad (3.10)$$

Após alguma manipulação algébrica, a solução da Eq. (3.2) pode ser reescrita como:

$$y(t) = y_0 \cdot \varepsilon_0(t, -k; \alpha, \alpha) = y_0 \cdot \left[t^{\alpha-1} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-k \cdot t^{\alpha})^j}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] = y_0 \cdot \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-k)^j \cdot t^{\alpha \cdot (j+1)-1}}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.11)$$

3. Estimação dos parâmetros do modelo

Os parâmetros do modelo matemático devem ser estimados de maneira a minimizar a distância entre o valor teórico predito e o valor experimental. Desta forma, após a estimação, a função objetivo dada pela Eq. (3.12) deve apresentar um valor mínimo. Ressalta-se que esta pode ser considerada uma função de verossimilhança (PINTO e SCHWAAB, 2007).

$$F_{\text{OBJ}} = \left[(\underline{y}^E - \underline{y}^M)^T \right]_{(1 \times \text{NE} \cdot \text{NR})} \cdot \left[\left(\underline{V}_{\underline{y}^E} \right)^{-1} \right]_{(\text{NE} \cdot \text{NR} \times \text{NE} \cdot \text{NR})} \cdot (\underline{y}^E - \underline{y}^M)_{(\text{NE} \cdot \text{NR} \times 1)} \quad (3.12)$$

Onde cada elemento do vetor $(\underline{y}^E - \underline{y}^M)_{(\text{NE} \cdot \text{NR} \times 1)}$ é dado por $y_{p,i}^E - y_{p,i}^M$, sendo que p corresponde ao número de corridas experimentais, $p=1, \dots, \text{NR}$, e i , corresponde

ao número de valores experimentais da variável dependente na p-ésima corrida experimental, $i=1,...,NE$, observando que as corridas experimentais podem ter diferente número de valores experimentais.

A matriz $\begin{bmatrix} V_{y^E} \end{bmatrix}_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)}$ tem os elementos dados pelas variâncias e

covariâncias experimentais, sendo descrita por:

$$\begin{bmatrix} V_{y^E} \end{bmatrix}_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} = \begin{bmatrix} \delta^2_{(y^E_{1,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{1,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{NR,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{NR,NE})} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{1,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,NE}-y^E_{NR,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,NE}-y^E_{NR,NE})} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{NR,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,NE}-y^E_{NR,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{NR,1})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{NR,1}-y^E_{NR,NE})} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^2_{(y^E_{1,1}-y^E_{NR,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{1,NE}-y^E_{NR,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{NR,1}-y^E_{NR,NE})} & \cdots & \delta^2_{(y^E_{NR,NE})} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

Uma simplificação muito comumente utilizada considera a variância experimental constante, desprezando a covariância (PINTO e SCHWAAB, 2007). Desta forma, a matriz pode ser reescrita como:

$$\begin{bmatrix} V_{y^E} \end{bmatrix}_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} = \delta^2_{(y^E)} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Assim, considerando-se que todas as corridas experimentais têm o mesmo número de valores, que os erros são constantes e desprezando covariâncias experimentais, a Eq. (3.12) pode ser simplificada para:

$$F_{OBJ} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} (y^E_{p,i} - y^M_{p,i})^2 = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} (\text{delta}_{p,i})^2 \quad (3.15)$$

Após substituição da Eq. (3.11) na Eq. (3.15), resulta a seguinte função objetivo, com parâmetros α e k a serem estimados para o problema da cinética fracionária.

$$F_{OBJ} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(y^E_{p,i} - \left(\sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot t^{\alpha(j+1)-1}_{p,i}}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \right) \right)^2 \quad (3.16)$$

Neste cenário, a variância individual de cada ponto experimental, $\delta_{(y_{p,i}^E)}^2$, não é disponível, sendo admitida a hipótese de erro constante (PINTO e SCHWAAB, 2007). Com isso, a variância experimental pode ser estimada a partir de todo o conjunto de dados e do conjunto de parâmetros que minimiza a função objetivo, do modelo ajustado conforme segue. Assim a Eq. (3.17) é utilizada na matriz da Eq. (3.14) para obtenção da matriz de erros experimentais.

$$\delta_{y^E}^2 = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_{p,i}^E - y_{p,i}^M)^2}{(NR \cdot NE) - NP} \quad (3.17)$$

Conforme já reportado na literatura, a estimação de parâmetros pode ser realizada a partir de duas abordagens distintas, conforme Bard (1974) e Himmelblau (1970):

- Resolução do sistema de equações formado pela derivada da função objetivo em relação a cada parâmetro (vetor gradiente), por meio de algum método numérico reportado por Pinto e Lage (2001).
- Resolução de um problema de otimização, por meio de técnicas determinísticas (HIMMELBLAU e EDGAR, 1988) ou estocásticas (MARTI, 2010). Nesta segunda abordagem, mais especificamente em técnicas determinísticas, a maior dificuldade seria encontrar as estimativas iniciais. Por outro lado, Isfer et al (2010) sugere o uso de técnicas estocásticas como o algoritmo genético, para encontrar as estimativas iniciais, e a seguir utilizar um método determinístico.

Gomes (2012) menciona as dificuldades sobre o uso de métodos determinísticos, como o cálculo de derivadas de primeira e segunda ordem, mas há, em contra partida, uma menor quantidade de cálculos da função a ser otimizada (F_{OBJ}).

Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo genético descrito a seguir e já utilizado por Isfer et al (2010) e Gomes (2012).

Algoritmo genético

Etapa 01 – PARÂMETROS E INICIALIZAÇÃO

Passo 1: Definir a quantidade de indivíduos N (cada indivíduo é formado pelo conjunto de parâmetros $\underline{\theta} = \{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$).

Passo 2: Definir a quantidade de gerações M .

Passo 3: Definir a probabilidade de cruzamento (PCRUZA) e a probabilidade de mutação (PMUTA).

Etapa 02 – CÁLCULO DA GERAÇÃO 1

Passo 4: Escolher a população inicial (ou seja, N conjuntos $\underline{\theta}$).

Passo 5: Calcular a função objetivo para cada indivíduo.

CÁLCULO DA GERAÇÃO J , ($J=2..M$)

Cálculo do Indivíduo I ($I=1..N$) da Geração J

Passo 6: Sortear 2 indivíduos da geração anterior

Passo 7: Sortear um número aleatório A entre 0 e 1.

Passo 8: Se $A \leq \text{PCRUZA}$ então fazer o cruzamento.

Passo 8.1: Cada um dos elementos formadores do indivíduo I , $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$, são calculados pela média aritmética dos respectivos $\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}$ dos indivíduos escolhidos no passo 6.

Passo 9: Se $A > \text{PCRUZA}$ então NÃO fazer o cruzamento.

Passo 9.1: O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ do indivíduo sorteado no

Passo 6 que possui o menor valor da função objetivo.

Passo 10: Sortear um número aleatório B entre 0 e 1.

Passo 11: Se $B \leq \text{PMUTA}$ então fazer a mutação.

Passo 11.1: O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ acrescidos ou decrescidos de 10% de seu valor.

Passo 11.2: Calcular a função objetivo para os parâmetros $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ do Passo 11.1.

Passo 12: Se $B > \text{PMUTA}$ então NÃO fazer a mutação.

Passo 12.1: O indivíduo I é formado por $\{\theta_1; \theta_2; \dots; \theta_{NP}\}$ acrescidos ou decrescidos de uma porcentagem de seu valor.

Passo 13: Se $B > \text{PMUTA}$ então NÃO fazer a mutação.

Passo 13.1: Se houve cruzamento, calcular o valor da função objetivo.

Passo 14: $I \leftarrow I + 1$

Passo 15: Se $I < N$, então ir para o passo 6 (*ainda não foram obtidos todos os indivíduos da geração J*).

Passo 16: Se $I > N$, então $J \leftarrow J + 1$

Passo 16.1: Se $J < M$ então ir para o passo 6 (*foram obtidos todos os indivíduos da geração J , deve-se iniciar o cálculo da geração $J+1$*).

Passo 16.2: Se $J > M$ Finalizar a estimação

4. Avaliação Estatística dos Parâmetros Estimados

4.1. Cálculo da Variância dos Parâmetros

A partir dos parâmetros do modelo já estimados, torna-se fundamental avaliar a sua significância estatística, ou seja, proceder ao cálculo da variância paramétrica.

Conforme Bard (1974), os desvios paramétricos podem ser obtidos a partir da matriz de covariâncias paramétricas, Eq. (3.18), desde que as variáveis independentes não estejam sujeitas a desvios experimentais significativos, sendo NP o número de parâmetros a serem estimados:

$$[V_{\theta}]_{(NP \times NP)} = [H_{\theta}^{-1}]_{(NP \times NP)} \cdot \left([G_y]_{(NP \times NE-NR)} \cdot [V_y]_{(NE-NR \times NE-NR)} \cdot [G_y^T]_{(NE-NR \times NP)} \right) \cdot [H_{\theta}^{-1}]_{(NP \times NP)} \quad (3.18)$$

Na Eq. (3.18), a matriz de erros experimentais $[V_y]_{(NE-NR \times NE-NR)}$ é dada pela Eq. (3.14). A matriz $[V_{\theta}]_{(NP \times NP)}$ corresponde à matriz de erros paramétricos. A matriz $[H_{\theta}]_{(NP \times NP)}$ corresponde à matriz Hessiana da função objetivo, obtida em relação aos parâmetros do modelo. A matriz $[G_y]_{(NP \times NE-NR)}$ é uma matriz de derivadas de 2ª. ordem, avaliando a variação da função objetivo em relação aos parâmetros e valores experimentais. Estas são definidas, respectivamente, por:

$$[V_{\theta}]_{(NP \times NP)} = \begin{bmatrix} \delta_{\theta_1}^2 & \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 \\ \delta_{(\theta_1-\theta_2)}^2 & \delta_{\theta_2}^2 & \cdots & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{(\theta_1-\theta_{NP})}^2 & \delta_{(\theta_2-\theta_{NP})}^2 & \cdots & \delta_{\theta_{NP}}^2 \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

$$[H_{\theta}]_{(NP \times NP)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1^2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial \theta_{NP}} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial \theta_{NP}} & \cdots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP}^2} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

$$[G_y]_{(NP \times NE \times NR)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{1,1}^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{1,2}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{1,NE}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{NR,1}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_1 \partial y_{NR,NE}^E} \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{1,1}^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{1,2}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{1,NE}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{NR,1}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_2 \partial y_{NR,NE}^E} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{1,1}^E} & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{1,2}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{1,NE}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NR,1}^E} & \dots & \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_{NP} \partial y_{NR,NE}^E} \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

A aproximação de Gauss é muito usada para a estimação de parâmetros de modelos não lineares, ela corresponde a uma aproximação para a matriz Hessiana, conforme afirmam Pinto e Schwaab (2007). Os elementos da matriz Hessiana, definida a partir da função objetivo, Eq. (3.16), são:

$$h_{ij} = \frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \theta_i \partial \theta_j} = 2 \cdot \left(\frac{\partial y^M}{\partial \theta_i} \right)^T \cdot V_y^{-1} \cdot \left(\frac{\partial y^M}{\partial \theta_j} \right) - 2 \cdot \left(\frac{\partial^2 y^M}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right)^T \cdot V_y^{-1} \cdot (y^E - y^M) \quad (3.22)$$

A Eq. (3.22) possui dois termos, onde o segundo pode ser desprezado, quando é admitido que a diferença entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo são pequenos e flutuam aleatoriamente ao redor do valor zero. Além disso, ressalta-se que este termo é nulo para modelos lineares nos parâmetros pois as derivadas de segunda ordem são nulas. Portanto, a matriz Hessiana pode ser aproximada por:

$$[H_\theta]_{(NP \times NP)} = 2 \cdot [B^T]_{(NP \times NE \times NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE \times NR \times NE \times NR)} \cdot [B]_{(NE \times NR \times NP)} \quad (3.23)$$

A matriz $[B]_{(NE \times NR \times NP)}$ na equação anterior é denominada matriz de sensibilidade, definida como:

$$[B]_{(NE \times NR \times NP)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{1,1}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{1,1}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{1,1}^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial y_{1,2}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{1,2}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{1,2}^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial y_{1,NE}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{1,NE}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{1,NE}^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NR,1}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{NR,1}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{NR,1}^M}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NR,NE}^M}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_{NR,NE}^M}{\partial \theta_2} & \dots & \frac{\partial y_{NR,NE}^M}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

Pode-se mostrar que é válida a seguinte relação entre $[G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)}$ e

$$[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}:$$

$$[G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)} = 2 \cdot [B^T]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \quad (3.25)$$

Assim, o termo $[G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [G_y^T]_{(NE \cdot NR \times NP)}$ pode ser reduzido à:

$$\begin{aligned} & [G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [G_y^T]_{(NE \cdot NR \times NP)} \\ &= 2 \cdot [B^T]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot \left[(2 \cdot B^T V_y^{-1})^T \right]_{(NE \cdot NR \times NP)} \\ &= 4 \cdot [B^T]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [B]_{(NE \cdot NR \times NP)} \\ &= 2 \cdot [H_\theta]_{(NP \times NP)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Substituindo a Eq. (3.26) na Eq. (3.18), tem-se a seguinte expressão:

$$[V_\theta]_{(NP \times NP)} = 2 \cdot [H_\theta^{-1}]_{(NP \times NP)} \quad (3.27)$$

No entanto, uma simplificação bastante utilizada da matriz de variância paramétrica é dada pela Eq. (3.28).

$$[V_\theta]_{(NP \times NP)} = 4 \cdot \left([G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [G_y^T]_{(NE \cdot NR \times NP)} \right)^{-1} \quad (3.28)$$

Após alguma manipulação algébrica, pode-se mostrar que a Eq. (3.28) pode ser reescrita em termos da matriz $[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}$ por meio da seguinte expressão:

$$[V_\theta]_{(NP \times NP)} = \left([B^T]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot [B]_{(NE \cdot NR \times NP)} \right)^{-1} \quad (3.29)$$

A forma aproximada da matriz de variâncias paramétricas da Eq. (3.29) tem como grande vantagem o uso somente de derivadas de primeira ordem das respostas dos modelos em relação aos parâmetros. (PINTO e SCHWAAB, 2007). Os elementos da matriz $[V_\theta]_{(NP \times NP)}$ representam a variância e covariância paramétrica (ver Eq. (3.19)). A partir dela também pode ser determinada a correlação paramétrica, conforme expressão a seguir:

$$\begin{aligned}
 \left[\underline{V_{\theta}} \right]_{(NP \times NP)} &= \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_2)}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2}} & \cdots & \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} \\ \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_2)}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2}} & 1 & \cdots & \frac{\delta_{(\theta_2 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\delta_{(\theta_1 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_1)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} & \frac{\delta_{(\theta_2 - \theta_{NP})}^2}{\sqrt{\delta_{(\theta_2)}^2} \cdot \sqrt{\delta_{(\theta_{NP})}^2}} & \cdots & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{(\theta_1 - \theta_2)} & \cdots & r_{(\theta_1 - \theta_{NP})} \\ r_{(\theta_1 - \theta_2)} & 1 & \cdots & r_{(\theta_2 - \theta_{NP})} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{(\theta_1 - \theta_{NP})} & r_{(\theta_2 - \theta_{NP})} & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (3.30)
 \end{aligned}$$

4.2. Determinação das regiões de confiança

4.2.1. Região de confiança dos parâmetros

Após calculada a variância paramétrica, pode-se obter o intervalo de confiança de cada parâmetro θ_i estimado. Para o nível de confiança $100 \cdot (1 - \alpha)\%$, o intervalo de confiança de cada parâmetro θ_i pode ser calculado a partir do respectivo valor estimado, θ_i^* , utilizando a expressão a seguir, recomendada por Englezos e Kalogerakis (2001):

$$\theta_i^* - t_{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)(NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{\theta_i} < \theta_i < \theta_i^* + t_{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)(NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{\theta_i} \quad (3.31)$$

Onde: $t_{\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)(NE \cdot NR - NP)}$ - obtido da distribuição t-Student, com $(NE \cdot NR - NP)$ graus de liberdade. δ_{θ_i} - desvio-padrão do parâmetro θ_i , obtido a partir da matriz $[V_{\theta}]_{(NP \times NP)}$, que pode ser calculada usando a Eq. (3.18) ou a simplificação dada pela Eq. (3.29).

Alguns autores (PINTO e SCHWAAB, 2007) indicam que, ao invés da distribuição t-Student, pode-se utilizar a distribuição normal para o cálculo do intervalo de confiança do parâmetro, conforme a quantidade de corridas e pontos experimentais disponíveis.

Para modelos lineares e não-lineares nos parâmetros, além dos intervalos de confiança, podem ser estimadas regiões de confiança paramétrica. Englezos e Kalogerakis (2001) apresentam uma abordagem que considera o problema linearizado, sendo dada pela expressão a seguir. Neste caso, a região de confiança corresponde geometricamente a elipsóides.

$$\left[(\theta - \theta^*)^T \right]_{(1 \times NP)} \cdot \left[V_{\theta}^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[(\theta - \theta^*) \right]_{(NP \times 1)} \leq F_{OBJ}(\theta^*) \cdot \frac{NP}{NE - NP} \cdot F_{NP, (NE - NP)}^{(1-\alpha)} \quad (3.32)$$

A Eq. (3.32), como mencionado, representa apenas uma aproximação usada no cálculo de regiões de confiança paramétrica, e por isso pode, em alguns casos, apresentar uma região de pequena validade. Uma abordagem mais realística da região de confiança dos parâmetros, levando em conta a não linearidade do problema é dada pela expressão a seguir, (ENGLEZOS e KALOGERAKIS, 2001). Neste caso, a região de confiança pode não corresponder a um elipsoide e, em geral, engloba a região obtida pela Eq. (3.32), referente ao caso linear.

$$F_{OBJ}(\theta) \leq F_{OBJ}(\theta^*) \cdot \left(1 + \frac{NP}{NE \cdot NR - NP} \cdot F_{NP, (NE - NP)}^{(1-\alpha)} \right) \quad (3.33)$$

4.2.2. Região de confiança das predições do modelo

A interpretação das incertezas de predição dos pontos experimentais usados para a estimação de parâmetros, y^* , é dada pela Eq. (3.34), reportada por Pinto e Schwaab (2007).

$$\begin{aligned} \left[V_y \right]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} &= \underbrace{\left[B \right]_{(NE \cdot NR \times NP)} \cdot \left[V_{\theta} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[B^T \right]_{(NP \times NE \cdot NR)}}_{\text{desvios da modelagem}} + \underbrace{\left[V_y \right]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)}}_{\text{desvios experimentais}} \\ &\quad - \underbrace{\left[B \right]_{(NE \cdot NR \times NP)} \cdot \left[H_{\theta}^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[G_y \right]_{(NP \times NE \cdot NR)} \cdot \left[V_y \right]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)}}_{\text{correlação entre desvios experimentais e desvios da modelagem}} \\ &\quad - \underbrace{\left[V_y \right]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \cdot \left[G_y^T \right]_{(NE \cdot NR \times NP)} \cdot \left[H_{\theta}^{-1} \right]_{(NP \times NP)} \cdot \left[B^T \right]_{(NP \times NE \cdot NR)}}_{\text{correlação entre desvios experimentais e desvios da modelagem}} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Observa-se que a Eq. (3.34) é formada por três termos: desvios da modelagem, desvios experimentais e correlação entre desvios experimentais e desvios da modelagem. Assim, as variâncias das predições dos valores experimentais utilizados durante o processo de estimação de parâmetros são dadas pela Eq. (3.35), sendo que os valores de desvio padrão, δ_i^M são obtidos a partir dos elementos da diagonal principal da matriz resultante, $\left[V_y \right]_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)}$.

Como mencionado anteriormente, o cálculo dos intervalos de confiança das predições dos dados utilizados na estimação de parâmetros utiliza a Eq. (3.35). Deve-se ressaltar que também pode ser utilizada como base a distribuição normal e não a distribuição t-Student.

$$y_{p,i}^M - t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{y_{p,i}^M} < y_{p,i}^M < y_{p,i}^M + t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{y_{p,i}^M} \quad (3.35)$$

Na predição de experimentos futuros, os valores obtidos pelo modelo matemático correspondem às condições que não foram usadas durante o procedimento de estimação de parâmetros. Desta forma, não faz sentido a correlação entre os desvios experimentais e os desvios da modelagem, correlação esta que deve ser considerada nula. Com isso, a Eq. (3.34) pode ser simplificada para:

$$\begin{bmatrix} V_y \end{bmatrix}_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} = [B]_{(NE \cdot NR \times NP)} \cdot [V_\theta]_{(NP \times NP)} \cdot [B^T]_{(NP \times NE \cdot NR)} + \begin{bmatrix} V_y \end{bmatrix}_{(NE \cdot NR \times NE \cdot NR)} \quad (3.36)$$

Nesta situação, a matriz de sensibilidade $[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}$, deve ser substituída pelo vetor gradiente do modelo, obtido em relação aos parâmetros, $[B^*]_{(1 \times NP)}$, dado pela Eq. (3.37).

$$[B^*]_{(NP \times 1)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y^M}{\partial \theta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial y^M}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

Desta forma, após esta consideração, obtém-se uma equação para o cálculo da variância da predição de experimentos futuros a partir da variável independente, $t_{p,i}$. Esta expressão, dada pela Eq. (3.38), utiliza a Eq. (3.17) para estimar o erro experimental $\delta_{y_i^E}^2$, considerado constante para todos os experimentos.

$$\delta_{y_{p,i}^{M*}}^2 = \left[(B^*)^T \right]_{(1 \times NP)} \cdot [V_\theta]_{(NP \times NP)} \cdot [B^*]_{(NP \times 1)} + \delta_{y^E}^2 \quad (3.38)$$

A partir da variância, a Eq. (3.39), pode ser utilizada para o cálculo dos intervalos de confiança das previsões futuras considerando a distribuição t-student ou a distribuição normal para um dado nível de confiança.

$$y_{p,i}^{M*} - t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{y_{p,i}^{M*}} < y_{p,i}^{M*} < y_{p,i}^{M*} + t_{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right), (NE \cdot NR - NP)} \cdot \delta_{y_{p,i}^{M*}} \quad (3.39)$$

5. Desenvolvimento das equações do modelo fracionário e cálculo de variância paramétrica

Nesta seção será apresentado um resumo das equações utilizadas para a formulação do modelo fracionário e o desenvolvimento do cálculo da variância paramétrica do modelo.

Modelo Fracionário:

$$y = y_0 \cdot \varepsilon_0(t, -k; \alpha, \alpha) = y_0 \cdot \left[t^{\alpha-1} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-k \cdot t^{\alpha})^j}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] = y_0 \cdot \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-k)^j \cdot t^{\alpha \cdot (j+1)-1}}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.11)$$

Função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(y_{p,i}^E - \left(\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-k)^j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1)-1}}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right) \right)^2 \quad (3.16)$$

Variância Paramétrica

Considerando o desenvolvimento matricial apresentado anteriormente, são obtidas as seguintes expressões para o cálculo dos termos das matrizes usadas para a determinação da variância paramétrica:

Os elementos da matriz de sensibilidade $[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}$, ver Eq. (3.24), ou do vetor $[B^*]_{(1 \times NP)}$, ver Eq. (3.37):

$$\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1)-1}}{k \cdot \Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial \alpha} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1)-1} \cdot (j+1) \cdot (\ln(t_{p,i}) - \Psi(\alpha \cdot (j+1)))}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.41)$$

Para o cálculo dos elementos da matriz $[G_y]_{(NP \times NE \times NR)}$ tem-se:

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial k \partial y_{p,i}^E} = -2 \cdot \frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \alpha \partial y_{p,i}^E} = -2 \cdot \frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial \alpha} \quad (3.43)$$

O gradiente da função objetivo é dado por:

$$\frac{\partial F_{OBJ}}{\partial k} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(-2 \cdot \text{delta}_{p,i} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \right) \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial F_{OBJ}}{\partial \alpha} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(-2 \cdot \text{delta}_{p,i} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial \alpha} \right) \quad (3.45)$$

Para o cálculo dos elementos da matriz Hessiana $[H_\theta]_{(NP \times NP)}$ são utilizadas as seguintes derivadas:

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial k^2} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(2 \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \right)^2 - 2 \cdot \text{delta}_{p,i} \cdot \text{termokk}_{p,i} \right) \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial \alpha^2} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(2 \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial \alpha} \right)^2 - 2 \cdot \text{delta}_{p,i} \cdot \text{termo}\alpha\alpha_{p,i} \right) \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial k \partial \alpha} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(2 \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial \alpha} \right) - 2 \cdot \text{delta}_{p,i} \cdot \text{termok}\alpha_{p,i} \right) \quad (3.48)$$

Onde:

$$\text{termokk}_{p,i} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1) - 1} \cdot (j^2 - j)}{k^2 \cdot \Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.50)$$

$$\text{termo}\alpha\alpha_{p,i} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1) - 1} \cdot (j+1)^2 \cdot \left(\left(\ln(t_{p,i}) - \Psi(\alpha \cdot (j+1)) \right)^2 - \Psi(1, \alpha \cdot (j+1)) \right)}{\Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.51)$$

$$\text{termok}\alpha_{p,i} = \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{(-k)^j \cdot t_{p,i}^{\alpha \cdot (j+1) - 1} \cdot \left((j^2 + 1) \cdot \left(\ln(t_{p,i}) - \Psi(\alpha \cdot (j+1)) \right) \right)}{k \cdot \Gamma(\alpha \cdot (j+1))} \right] \quad (3.52)$$

6. Desenvolvimento das equações do modelo de ordem inteira e cálculo de variância paramétrica

Nesta seção será apresentado um resumo das equações utilizadas para a formulação do modelo de ordem inteira.

Modelo de Ordem Inteira:

$$y(t) = y_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3.01)$$

Função objetivo:

$$F_{OBJ} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(y_{p,i}^E - e^{-k \cdot t_{p,i}} \right)^2 \quad (3.53)$$

Variância Paramétrica

Considerando o desenvolvimento matricial apresentado anteriormente, são obtidas as seguintes expressões para o cálculo dos termos das matrizes usadas para a determinação da variância paramétrica. Os elementos da matriz de sensibilidade $[B]_{(NE \cdot NR \times NP)}$, ver Eq. (3.24), ou do vetor $[B^*]_{(1 \times NP)}$, ver Eq. (3.37):

$$\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} = -\left(t_{p,i} \right) \cdot e^{-k \cdot t_{p,i}} \quad (3.53)$$

Para o cálculo dos elementos da matriz $[G_y]_{(NP \times NE \cdot NR)}$ tem-se:

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial k \partial y_{p,i}^E} = -2 \cdot \frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \quad (3.54)$$

O gradiente da função objetivo é dado por:

$$\frac{\partial F_{OBJ}}{\partial k} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(-2 \cdot \text{delta}_{p,i} \right) \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \right) \quad (3.55)$$

Para o cálculo da matriz Hessiana $[H_\theta]_{(NP \times NP)}$ é utilizada a derivada:

$$\frac{\partial^2 F_{OBJ}}{\partial k^2} = \sum_{p=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NE} \left(\left(2 \cdot \left(\frac{\partial y_{p,i}^M}{\partial k} \right)^2 \right) - 2 \cdot \text{delta}_{p,i} \cdot \text{termokk}_{p,i} \right) \quad (3.56)$$

Onde:

$$\text{termokk}_{p,i} = \left(t_{p,i} \right)^2 \cdot e^{-k \cdot t_{p,i}} \quad (3.57)$$

7. Análises Estatísticas para Avaliação do Ajuste

Após a análise da variância paramétrica, análises numéricas e gráficas devem ser realizadas para avaliação da qualidade do ajuste obtido (OTTO,1999).

7.1. Análise Gráfica

Na análise gráfica, examinam-se os gráficos dos valores experimentais e valores preditos pelo modelo em função da variável independente. A Tabela 3.2 apresenta as principais análises.

Tabela 3.2: Gráficos utilizados para diagnóstico da estimação

Gráfico	Observação
$y^E(t)$ e $y^M(t)$ versus t	Para modelo perfeito: pontos experimentais coincidirão com a curva do modelo, ou pelo menos estarão em sua região de confiança.
$y^E(t) - y^M(t)$ versus t	Gráfico de Resíduos: Para um modelo perfeito, o gráfico será uma reta horizontal sobre o eixo x; para um modelo mais real, os resíduos devem ter média estatisticamente nula e devem estar aleatoriamente distribuídos;
$y^E(t)$ versus $y^M(t)$	O gráfico resultará em uma reta com inclinação de 45° se o modelo for ideal.

7.2. Análise Numérica

Em relação à análise numérica, o primeiro teste a ser feito é o cálculo do coeficiente de correlação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo. A Tabela 3.3 apresenta a sequência de cálculos, proposta por Vuolo (1992). Deve-se ressaltar que se o módulo do coeficiente de correlação foi maior que 0,9 o ajuste é considerado satisfatório (PINTO e SCHWAAB, 2007).

Na sequência, realiza-se o teste para verificar se os resíduos (valores de delta – ver Eq.(3.15)) são estatisticamente nulos, espelhando um bom procedimento experimental. Otto (1999) utiliza para esta análise o teste t, conforme Tabela 3.4, levando em conta um nível de confiança de $100 \cdot (1-\alpha)\%$.

Tabela 3.3: Equações para o cálculo do coeficiente de correlação

Descrição	Equação
Dados Experimentais	$(x_i; y_i^E), i=1..NE$
Média dos Dados Experimentais	$\bar{y}^E = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^E}{NE} \right)$
Variância dos Dados Experimentais	$\delta_{y^E}^2 = \left(\frac{1}{NE-1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(y_i^E - \bar{y}^E \right)^2$
Conjunto de Dados Preditos pelo Modelo	$(x_i; y_i^M), i=1..NE$
Média dos Dados Preditos	$\bar{y}^M = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^M}{NE} \right)$
Variância dos Dados Preditos	$\delta_{y^M}^2 = \left(\frac{1}{NE-1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(y_i^M - \bar{y}^M \right)^2$
Co-variância entre Dados Preditos e Dados Experimentais	$\delta_{y^E-y^M}^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^{NE} \left(y_i^M - \bar{y}^M \right) \cdot \left(y_i^E - \bar{y}^E \right)}{NE-1} \right]$
Coeficiente de Correlação	$r_{y^E-y^M} = \frac{\delta_{y^E-y^M}^2}{\sqrt{\delta_{y^E}^2 \cdot \delta_{y^M}^2}}$

Tabela 3.4: Equações para teste de comparação do resíduo

Descrição	Equação
<i>Hipótese Inicial</i>	$\overline{\text{delta}} = 0$
<i>Média dos resíduos</i>	$\overline{\text{delta}} = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{\text{delta}_i}{NE} \right) = \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{y_i^E - y_i^M}{NE} \right)$
<i>Variância dos resíduos</i>	$\delta_{\text{delta}}^2 = \left(\frac{1}{NE-1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} \left(\text{delta}_i - \overline{\text{delta}} \right)^2$
<i>Parâmetro t</i>	$t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{ \overline{\text{delta}} - 0 }{\sqrt{\delta_{\text{delta}}^2}} \cdot \sqrt{NE}$
<i>Valor crítico do parâmetro t, obtido a partir da distribuição t-Student</i>	$t_{\text{CRÍTICO}} = t \left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE-1) \right)$
A hipótese inicial é verdadeira se: $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$	

Para verificar a qualidade do ajuste, pode-se, ainda realizar o teste de comparação de conjuntos, mais especificamente, comparação entre o conjunto de dados experimentais e o conjunto de valores preditos pelo modelo. Esta avaliação consiste no teste de hipótese da média por meio do *teste t* e o teste de hipótese da variância, *teste F*. De acordo com Otto (1999), primeiramente devem ser comparadas as variâncias considerando um nível de confiança de $100 \cdot (1 - \alpha)\%$ estipulado, conforme a sequência de equações apresentadas a seguir:

a) Definir Hipótese inicial: $\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$

b) Cálculo do parâmetro $F_{\text{EXPERIMENTAL}}$

$$\text{Se } \delta_{y^E}^2 > \delta_{y^M}^2 : F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_{y^E}^2}{\delta_{y^M}^2} \quad \text{OU} \quad \text{Se } \delta_{y^E}^2 < \delta_{y^M}^2 : F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_{y^M}^2}{\delta_{y^E}^2}$$

c) Cálculo de $F_{\text{CRÍTICO}}$: $F_{\text{CRÍTICO}} = F_{(NE-1), (NE-1)}^{\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)}$

d) A hipótese inicial é verdadeira se: $F_{\text{EXPERIMENTAL}} < F_{\text{CRÍTICO}}$

Após a realização do teste para a variância, deve-se conduzir o teste de hipótese das médias, conforme as etapas apresentadas a seguir. Se forem satisfeitos os dois testes, ou seja, se as hipóteses iniciais forem verdadeiras, o ajuste é considerado bom, pois os conjuntos possuem média e variância estatisticamente iguais. Caso somente um dos testes ou nenhum tenha resultado verdadeiro, o ajuste é considerado ruim. Neste caso, recomenda-se uma revisão do número de parâmetros ou até mesmo, o próprio modelo matemático proposto.

a) Definir Hipótese inicial: $\bar{y}^E = \bar{y}^M$ $t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{|\bar{y}^E - \bar{y}^M|}{\sqrt{\delta_E^2 + \delta_M^2}} \cdot \sqrt{NE}$

b) Cálculo do parâmetro $t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{|\bar{y}^E - \bar{y}^M|}{\sqrt{\delta_E^2 + \delta_M^2}} \cdot \sqrt{NE}$

c) Cálculo do parâmetro $t_{\text{CRÍTICO}}$

c.1) Se $\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$: resulta que $t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1-\frac{\alpha}{2}; (NE-1) \cdot 2\right)$

c.2) Se $\delta_{y^E}^2 \neq \delta_{y^M}^2$: resulta que $t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1-\frac{\alpha}{2}; (NE-1) \cdot \left[\frac{[\delta_E^2 + \delta_M^2]^2}{[\delta_E^2]^2 + [\delta_M^2]^2}\right]\right)$

d) A hipótese inicial é verdadeira se: $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Introdução

Como apresentado no capítulo anterior, neste trabalho foram estudados dois conjuntos de dados experimentais, referentes ao comportamento dinâmico da sorção de chumbo de efluente sintético, cujos dados experimentais são apresentados na Tabela 3.1 reproduzida a seguir.

Tabela 3.1: Dados experimentais utilizados para modelagem dinâmica

Experimento-01 r20c10 C₀ = 10mgPb/L	C/C ₀	1	0,479	0,292	0,214	0,142	0,075	0,049	0,049
Experimento-02 r20c15 C₀ = 15mgPb/L	C/C ₀	1	0,519	0,389	0,217	0,161	0,088	0,041	0,041
Amostragem	t – [dias]	0	0,125	0,250	0,375	0,5	1	2	3

A modelagem dinâmica do sistema de sorção pela macrófita aquática foi realizada utilizando-se duas abordagens:

Abordagem 01: O conjunto de dados referente ao experimento r20c10 foi utilizado para a obtenção dos parâmetros do modelo. O modelo foi, então, utilizado para predição dos dados do experimento r20c15.

Abordagem 02: Os conjuntos de dados experimentais r20c10 e r20c15 foram simultaneamente utilizados para a estimação de parâmetros e a modelagem do processo.

O modelo matemático e a estimação de parâmetros do modelo de ordem inteira, Eq. (3.1), e do modelo fracionário, Eq. (3.3), foram implementados em linguagem FORTRAN. Para o modelo de ordem fracionária, a convergência do somatório foi considerada atingida quando módulo do termo da série fosse menor do que 10^{-100} . As funções Gamma (Γ) e Psi (Ψ), foram calculadas utilizando as sub-rotinas DGAMMA e DPSI do pacote IMSL adotando precisão dupla (REAL(8)). Os demais cálculos do somatório foram efetuados com precisão quádrupla (REAL(16)).

Para a estimação dos parâmetros do modelo de ordem inteira, foi utilizada a subrotina DUVMIF com precisão dupla (REAL(8)), baseada no método de

interpolações quadráticas (HIMMELBLAU e EDGAR, 1988), considerando como critério de convergência o valor 10^{-8} . No caso do modelo de ordem fracionária, a estimação de parâmetros foi realizada usando o algoritmo genético descrito no Capítulo 3. Foram considerados os seguintes critérios:

- PCRUZA=0,9 com o objetivo de acelerar a busca macroscópica;
- PMUTA=0,15 com o objetivo de permitir um refino adequado;
- Quantidade inicial de indivíduos=200, ou seja, foram considerados 200 pares de parâmetros $\{k, \alpha\}$;
- Quantidade de gerações=500;
- Para geração de números aleatórios foi utilizada a subrotina RANDOM_NUMBER do próprio compilador FORTRAN.

Para estimação dos parâmetros dos dois tipos de modelos, de ordem fracionária (ÉPSILON) e de ordem inteira, diferentes estimativas iniciais foram adotadas. Desta forma o procedimento de estimação foi repetido com o intuito de evitar a obtenção de um conjunto de parâmetros correspondente a um mínimo local.

Ainda é importante que, para o sucesso da aplicação dos modelos, a concentração de sorvente seja suficiente para remover todo o metal presente na solução.

2. Resultados – Abordagem 01

Nesta abordagem, o conjunto de dados referente ao experimento r20c10 foi utilizado para a obtenção dos parâmetros do modelo, o qual foi utilizado para predição dos dados do experimento r20c15. Deve-se ressaltar que este procedimento foi realizado para o modelo de ordem inteira e para o modelo de ordem fracionária.

A Tabela 4.1 apresenta um resumo do procedimento de estimação de parâmetros, apresentando os valores estimados, intervalos de confiança, correlação paramétrica, coeficiente de correlação e valor da função objetivo.

Inicialmente, observa-se que o modelo de ordem fracionária apresentou menor valor da função objetivo quando comparado ao modelo de ordem inteira. É importante ressaltar o caráter genérico da função Épsilon (Eq. (3.3)). Isto ocorre uma vez que a mesma assume diferente estrutura matemática conforme

o valor do parâmetro α , ordem da derivada. Por exemplo, para α igual a 1, Épsilon se torna equivalente à exponencial. Desta forma, a estrutura funcional de Épsilon é definida pelo comportamento dos dados experimentais, uma vez que α é um parâmetro a ser estimado. Assim, o parâmetro α não deve ser considerado um simples parâmetro de ajuste como o parâmetro k . Na verdade, α possui um caráter de definição da estrutura matemática do modelo. Este fato contribuiu de maneira decisiva para o melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo fracionário.



O cálculo da variância paramétrica foi realizado utilizando as duas abordagens apresentadas para o cálculo da matriz Hessiana. Assim, esta matriz foi calculada de forma completa, utilizando a Eq. (3.18) e utilizando a aproximação de derivadas de primeira ordem apenas, dada pela Eq. (3.29).

$$[V_{\theta}]_{(NP \times NP)} = [H_{\theta}^{-1}]_{(NP \times NP)} \cdot \left([G_y]_{(NP \times NE-NR)} \cdot [V_y]_{(NE-NR \times NE-NR)} \cdot [G_y^T]_{(NE-NR \times NP)} \right) \cdot [H_{\theta}^{-1}]_{(NP \times NP)} \quad (3.18)$$

$$[V_{\theta}]_{(NP \times NP)} = \left([B^T]_{(NP \times NE-NR)} \cdot [V_y^{-1}]_{(NE-NR \times NE-NR)} \cdot [B]_{(NE-NR \times NP)} \right)^{-1} \quad (3.29)$$

A partir da Tabela 4.1, observa-se que o modelo de ordem fracionária apresentou boa correlação com os dados experimentais ($r=0,995$). Observa-se, também, que os valores estimados dos parâmetros k e α são maiores que o respectivo desvio padrão paramétrico, refletido em sua significância estatística. Isso pode ser comprovado pelo intervalo de confiança não possuir extremos com sinais opostos, excluindo, portanto, o valor zero como provável valor verdadeiro. Observa-se que a escolha da forma de cálculo da matriz Hessiana influencia o valor do desvio padrão do parâmetro, porém, neste caso, de forma não acentuada, haja vista a pequena diferença entre os valores de desvio padrão. Portanto, para fins de análise e predição, serão escolhidos os desvios paramétricos calculados com a matriz Hessiana completa, devido à natureza não linear do problema de estimação de parâmetros. Finalmente, deve-se mencionar que os parâmetros apresentam correlação elevada e negativa. O fato de a correlação paramétrica ser elevada pode vir a ser um fator complicador, pois valores elevados de um parâmetro podem ser compensados por valores baixos do outro. No entanto, ressalta-se que os valores reportados na Tabela 4.1 foram os que apresentaram menor valor no problema de estimação de parâmetros o qual foi feito com diversas estimativas iniciais.

Tabela 4.1: Resultados da estimação de parâmetros – Abordagem 01

	Modelo	Parâmetro (θ_i)	Desvio Padrão δ_{θ}	IC: $\theta_i \pm t_{(NE-NR-NP, 1-\alpha/2)} \cdot \delta_{\theta_i}$ $\theta_i \pm z_{(1-\alpha/2)} \cdot \delta_{\theta_i}$	Matriz de Variância Paramétrica [V_{θ}]	Matriz de Correlação Paramétrica [Vr_{θ}]	Coefficiente de Correlação r	F_{OBJ}
r20c10 (r = 20gmacrófita/L; C=10mgPb/L)	EPSILON	k: 0,728	0,239	$0,73 \pm 0,62$ $0,73 \pm 0,47$	$\begin{bmatrix} 5,71 \cdot 10^{-2} & -6,37 \cdot 10^{-3} \\ -6,37 \cdot 10^{-3} & 7,30 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -0,986 \\ -0,986 & 1 \end{bmatrix}$	0,99	$3,64 \cdot 10^{-3}$
		α : 0,203	0,027	$0,20 \pm 0,07$ $0,20 \pm 0,05$				
	EPSILON*	k: 0,728	0,221	$0,73 \pm 0,57$ $0,73 \pm 0,43$	$\begin{bmatrix} 4,88 \cdot 10^{-2} & -5,47 \cdot 10^{-3} \\ -5,47 \cdot 10^{-3} & 6,34 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -0,983 \\ -0,983 & 1 \end{bmatrix}$	0,99	$3,64 \cdot 10^{-3}$
		α : 0,203	0,025	$0,20 \pm 0,07$ $0,20 \pm 0,05$				
	Ordem Inteira	k: 4,775	0,498	$4,8 \pm 1,0$			0,98	$1,91 \cdot 10^{-2}$
	Ordem Inteira*	k: 4,775	0,438	$4,8 \pm 0,8$				

* Cálculo da matriz Hessiana foi realizado usando a simplificação conforme Eq. (3.29).

O modelo de ordem inteira também apresentou boa correlação ($r=0,987$) em relação dos dados experimentais e o parâmetro k estimado apresentou desvio padrão menor que o parâmetro em si, também evidenciando significância estatística.

Em uma segunda etapa de análise, foi realizado o teste de comparação entre o conjunto de dados experimentais e o conjunto de dados preditos pelo modelo, considerando os valores estimados apresentados na Tabela 4.1. O resultado reportado na Tabela 4.2 mostra que tanto as médias quanto as variâncias dos conjuntos são estatisticamente iguais, para um nível de confiança de 95%, ao serem analisados os experimentos r20c10 e r20c15. Ressalta-se que para ambos os conjuntos foram obtidos resultados equivalentes.

Tabela 4.2: Teste de comparação de conjuntos: experimental e modelo – Abordagem 01

Modelo	EPSILON		Ordem Inteira	
	r20c10	r20c15	r20c10	r20c15
Hipótese inicial:	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$			
$F_{\text{experimental}}$	1,18	1,14	1,68	1,24
$F_{\text{crítico}}$	4,28	4,28	4,28	4,28
Conclusão: $F_{\text{experimental}} < F_{\text{crítico}}?$	Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.			
Hipótese inicial:	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$			
$t_{\text{experimental}}$	0,117	0,344	0,260	0,460
$t_{\text{crítico}}$	2,179	2,179	2,179	2,179
Conclusão: $t_{\text{experimental}} < t_{\text{crítico}}?$	Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.			

Conforme mencionado anteriormente, é muito importante verificar se os resíduos apresentam média estatisticamente igual a zero. Caso este resultado seja observado, sugere-se que as diferenças entre valores preditos e experimentais tendem a ser aleatórias, indicando que a estrutura matemática do modelo é adequada para descrição do comportamento dos dados experimentais. Caso os resíduos sejam diferentes de zero, há indício da existência de erros sistemáticos, portanto o modelo não é adequado. A Tabela 4.3 apresenta os resultados do teste estatístico considerando um nível de 95% de confiança. A partir dos resultados, observa-se que os resíduos referentes ao modelo fracionário são estatisticamente nulos, portanto o modelo é adequado para o conjunto de dados de estimação e de validação. Por outro lado, o modelo de ordem inteira não apresentou o mesmo comportamento. Apesar do

conjunto de validação possuir resíduos, delta, estatisticamente iguais a zero, o conjunto de validação não apresentou o mesmo comportamento. Desta forma, o modelo de ordem inteira apresenta indícios de desvios sistemáticos para o conjunto de r20c15, não sendo, portanto, adequado para a extrapolação dos resultados.

Tabela 4.3: Teste do resíduo – Abordagem 01

Modelo	EPSILON		Ordem Inteira	
	r20c10	r20c15	r20c10	r20c15
Hipótese Inicial	$\overline{\text{delta}} = 0$			
$\overline{\text{delta}}$	0,0103	0,0327	0,0255	0,04779
δ_{delta}^2	0,0005	0,0017	0,0024	0,00154
$t_{\text{experimental}}$	1,245	2,121	1,367	3,224
$t_{\text{crítico}}$	2,447	2,447	2,447	2,447
Resultado	$\overline{\text{delta}} = 0$			$\overline{\text{delta}} \neq 0$

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam o gráfico de resíduo e as respectivas barras de erro para cada ponto dos experimentos, r20c10 e r20c15, respectivamente. As barras foram calculadas usando a Eq. (4.1), obtida a partir de técnicas de propagação de erros. Nas figuras 4.1 e 4.2:

$$\text{resíduo} = y^E - y^M \rightarrow \delta_{\text{resíduo}} = \sqrt{\delta_{y^E}^2 + \delta_{y^M}^2} \quad (4.1)$$

onde: $\delta_{y^E}^2$ é obtido a partir da Eq. (3.17) e $\delta_{y^M}^2$ é obtido a partir da Eq. (3.34)

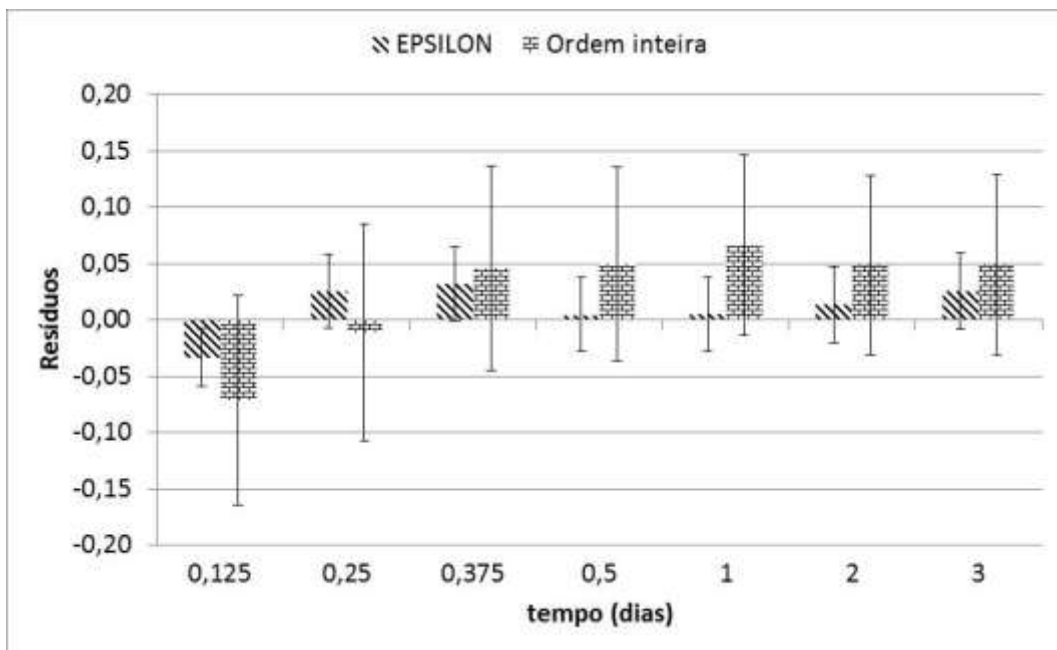


Figura 4.1: Gráfico dos Resíduos para o experimento r20c10 – Abordagem 01

Nestas figuras, pode-se observar que os resíduos do modelo ÉPSILON são menores que os resíduos do modelo de ordem inteira, indicando um melhor ajuste dos dados, fato também observado pelo valor de F_{OBJ} apresentado na Tabela 4.1.

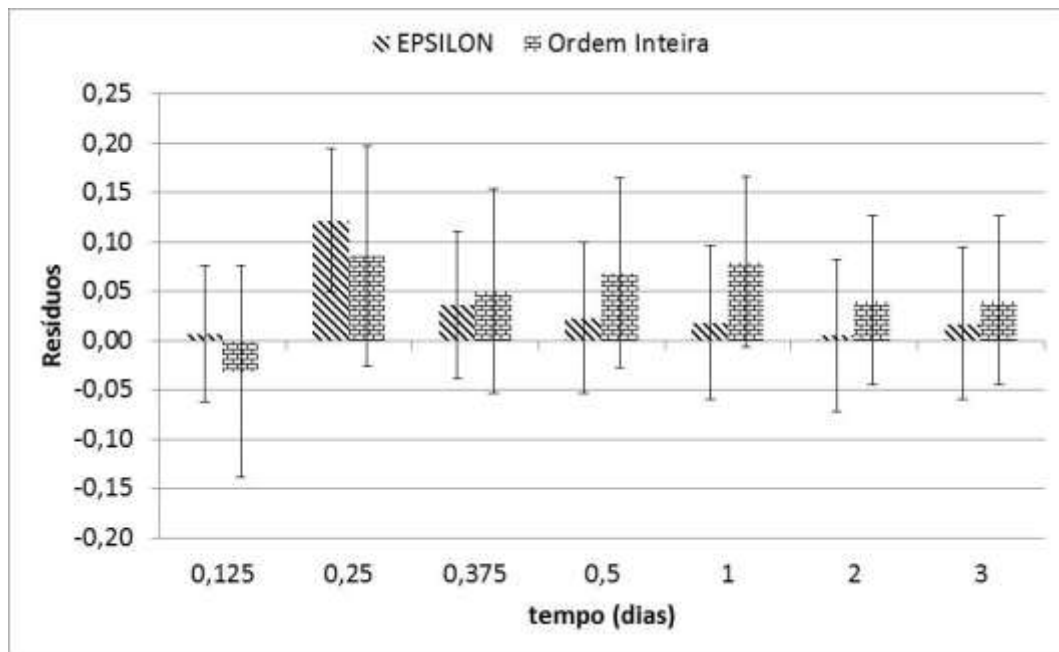


Figura 4.2: Gráfico dos Resíduos para o experimento r20c15 – Abordagem 01

Conforme pode ser visto na Figura 4.3 e na Figura 4.4, é apresentada uma comparação entre valores experimentais e as respectivas previsões dos modelos de ordem inteira e de ordem fracionária, para os experimentos r20c10 e r20c15. As barras de erro verticais representam o valor de δ_{y^E} , obtido a partir da Eq. (3.17). Por outro lado, as barras de erro horizontais representam os valores de δ_{y^M} , obtidos a partir da Eq. (3.34). Observa-se distância entre os valores preditos pelo modelo e os experimentais foi pequena, principalmente para no experimento r20c10. Este fato é esperado uma vez que este conjunto foi utilizado para a estimação dos parâmetros. Para o experimento r20c15, são observados desvios ligeiramente maiores, provavelmente por se tratar do conjunto de validação. Porém observa-se, em ambos os casos, que as previsões do modelo de ordem inteira são piores, além de apresentarem maior incerteza, haja vista o tamanho das barras de erro.

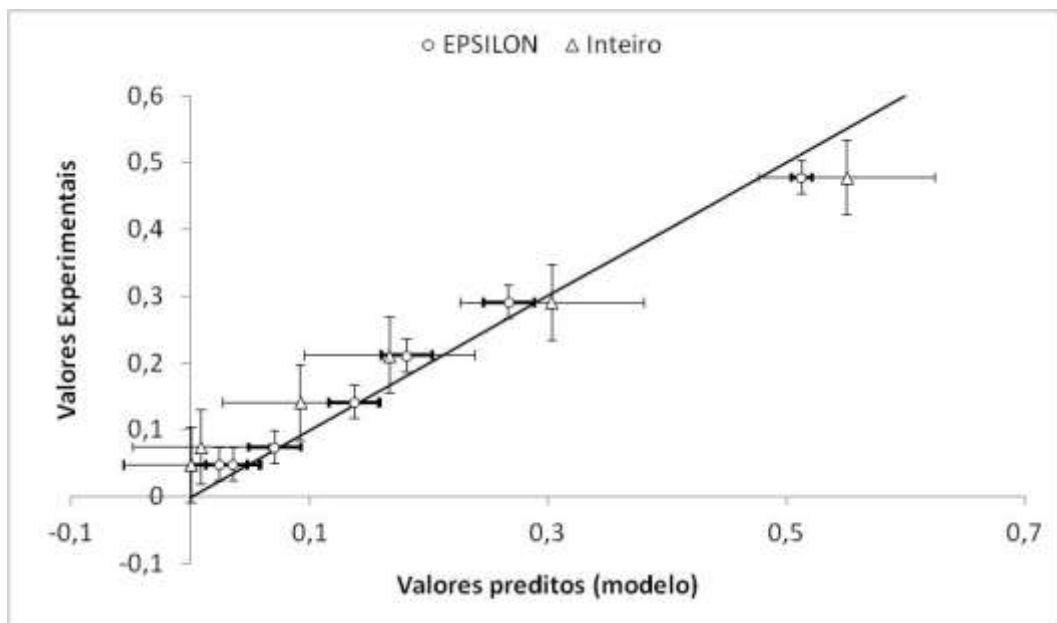


Figura 4.3: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo para r20c10 – Abordagem 01

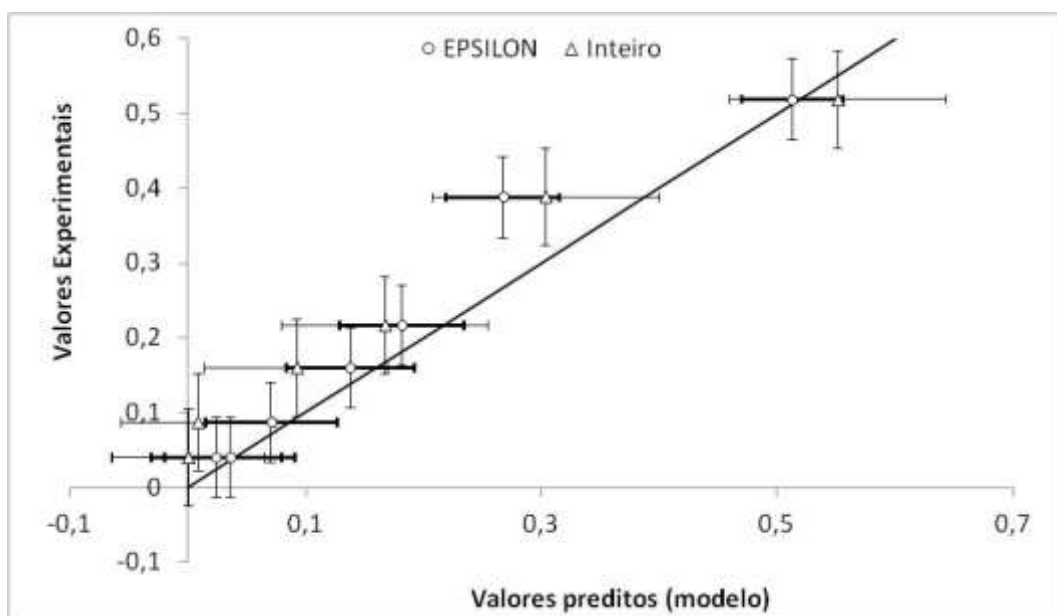


Figura 4.4: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo para r20c15 – Abordagem 01

Uma forma alternativa de análise dos modelos é mostrada na Figura 4.5 e na Figura 4.6 para o modelo de ordem fracionária e na Figura 4.7 e na Figura 4.8 para o modelo de ordem inteira. Nestas figuras, a barra de erro vertical foi calculada pela Eq. (3.17), ao passo que a região de confiança foi calculada com base na Eq. (3.38), referente à predição da variância de experimentos

futuros. Em relação ao modelo fracionário, independente do experimento, observa-se um bom ajuste devido à proximidade entre pontos experimentais e previsões do modelo. Observa-se que para r20c10, a região de confiança da predição de experimentos futuros é mais estreita por causa do melhor ajuste, o que é esperado, uma vez que este conjunto de dados foi utilizado na estimação dos parâmetros. Para r20c15, a região de confiança é mais larga devido ao maior erro de predição.

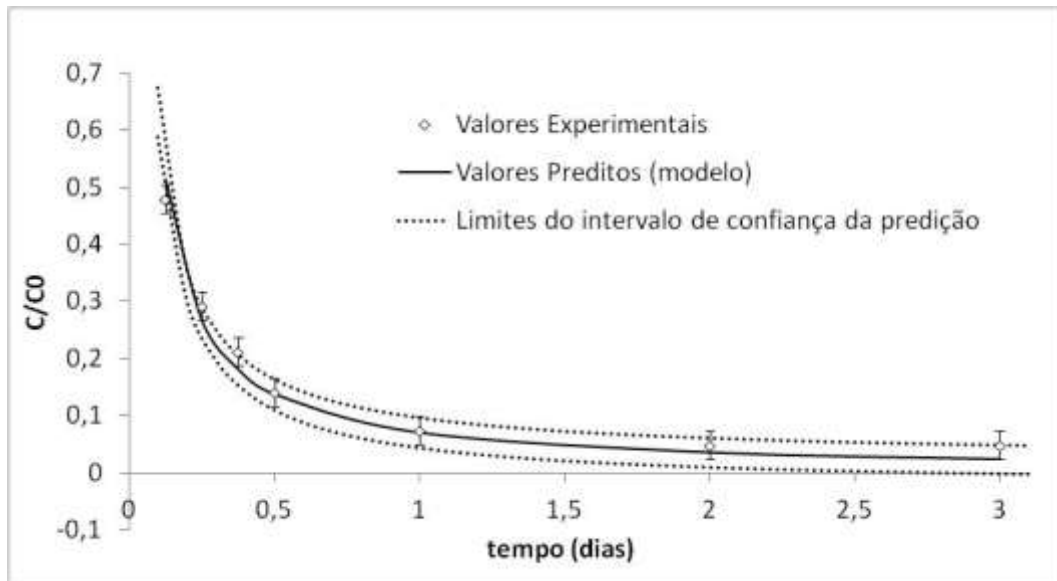


Figura 4.5: Valores experimentais e valores preditos *versus* tempo, r20c10, épsilon – Abordagem 01

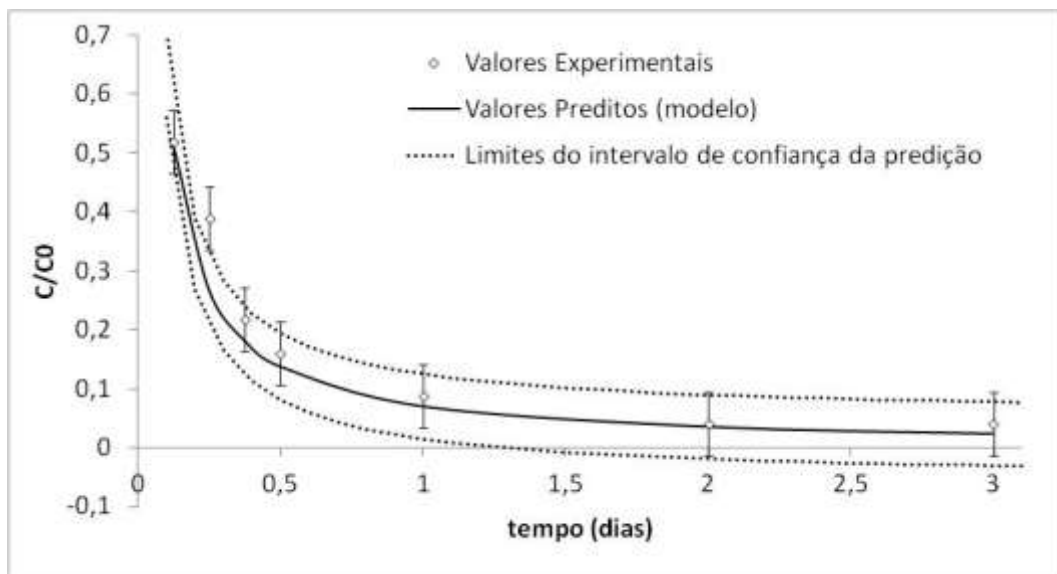


Figura 4.6: Valores experimentais e valores preditos *versus* tempo, r20c15, épsilon – Abordagem 01

Para os modelos de ordem inteira, observa-se, independentemente do experimento, que os valores experimentais estão mais afastados das respectivas previsões do modelo, estando próximos ao limite superior do intervalo de confiança da predição. Além disso, observa-se que a região de confiança da predição é mais larga quando comparada à região do modelo fracionário, indicando que o modelo de ordem inteira, além de fornecer pior ajuste, também apresenta maior incerteza de predição de experimentos futuros.

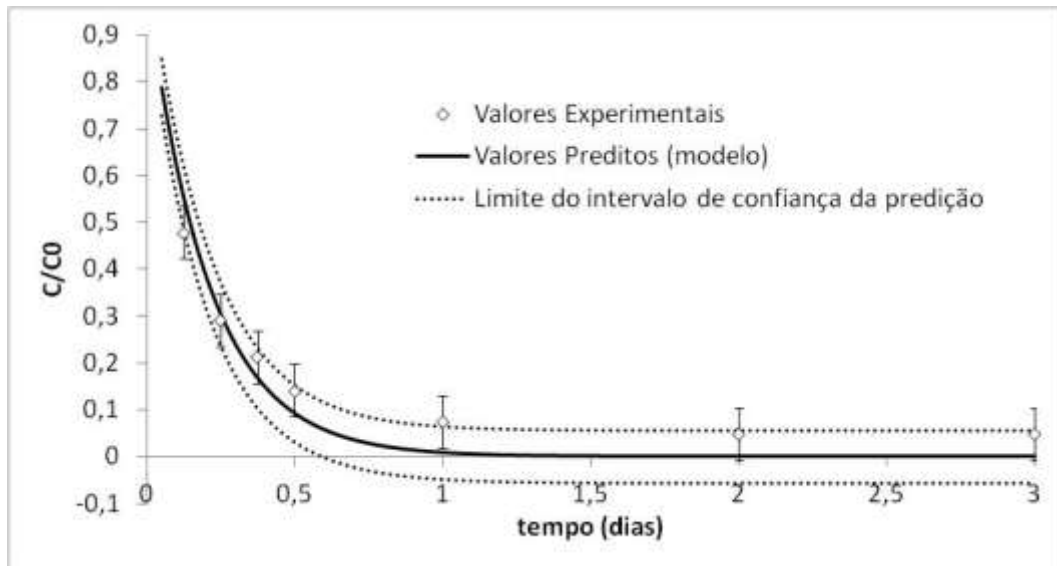


Figura 4.7: Valores experimentais e valores preditos versus tempo, r20c10 - ordem inteira – Abordagem 01

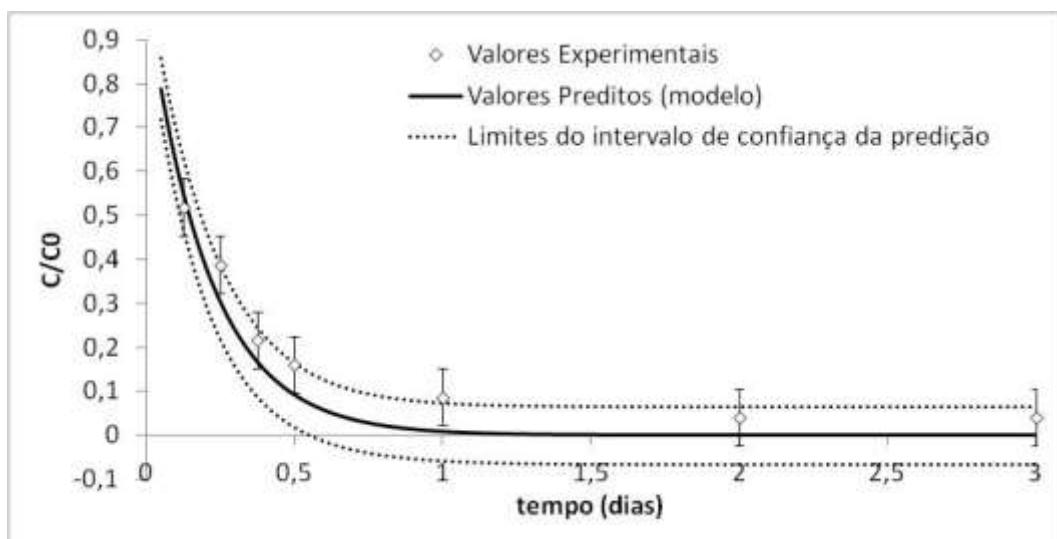


Figura 4.8: Valores experimentais e valores preditos versus tempo, r20c15 - ordem inteira – Abordagem 01

O estudo da variância de predição de experimentos futuros, que não foram utilizados na estimação de parâmetros, também é de bastante importância. Em complemento às figuras anteriores, a Figura 4.9 apresenta a variância de predição de pontos experimentais futuros referentes à r20c10 usando o modelo fracionário e o modelo de ordem inteira. A Figura 4.10 apresenta a variância de predição de pontos experimentais futuros referentes à r20c15 usando o modelo fracionário e o modelo de ordem inteira. Observa-se que a variância do modelo fracionário é menor para os dois experimentos. Observa-se, ainda, que até o período de 1 dia de experimento a variância apresenta variação significativa. Este é o período no qual se processa a maior parte do comportamento dinâmico da sorção como pode ser observado na Figura 4.5 a Figura 4.8. Desta forma, o modelo fracionário mostra sua superioridade não apenas na descrição dos dados experimentais, mas na predição tanto de experimentos futuros e/ou pontos futuros das corridas experimentais. Observa-se que os erros de predição do experimento r20c15 são maiores uma vez que estes dados não foram utilizados na estimação dos parâmetros.

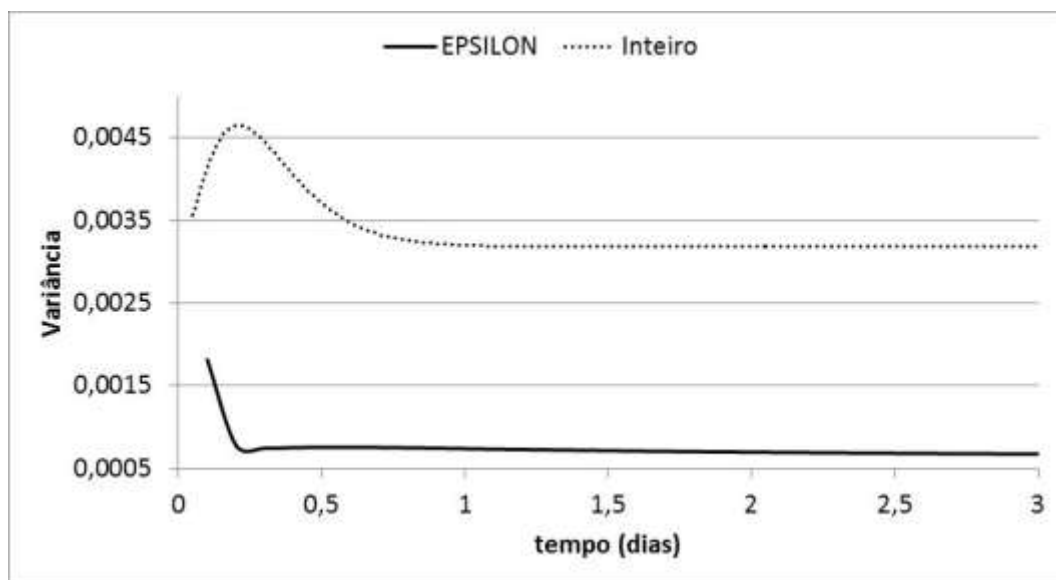


Figura 4.9: Variância de Predição de Experimentos Futuros, r20c10 – Abordagem 01

Finalmente, deve-se analisar a região de confiança paramétrica. A Figura 4.11 apresenta região de confiança paramétrica considerando o cálculo pela Eq. (3.32). Como mencionado anteriormente, por meio desta equação é obtida a região de confiança paramétrica a partir de uma análise linear nos

parâmetros, a qual resulta em uma região com forma elipsoidal. Na Tabela 4.1, observou-se que a correlação paramétrica é negativa, desta forma, a região elipsoidal é inclinada para baixo. Além disso, observa-se que o elipsoide é estreito e comprido, fruto da correlação paramétrica reportada na Tabela 4.1. É importante ressaltar que para o caso em que a correlação paramétrica seja baixa, o elipsoide tende a uma forma circular. Ressalta-se que as regiões de confiança foram obtidas considerando um nível de confiança de 95%.

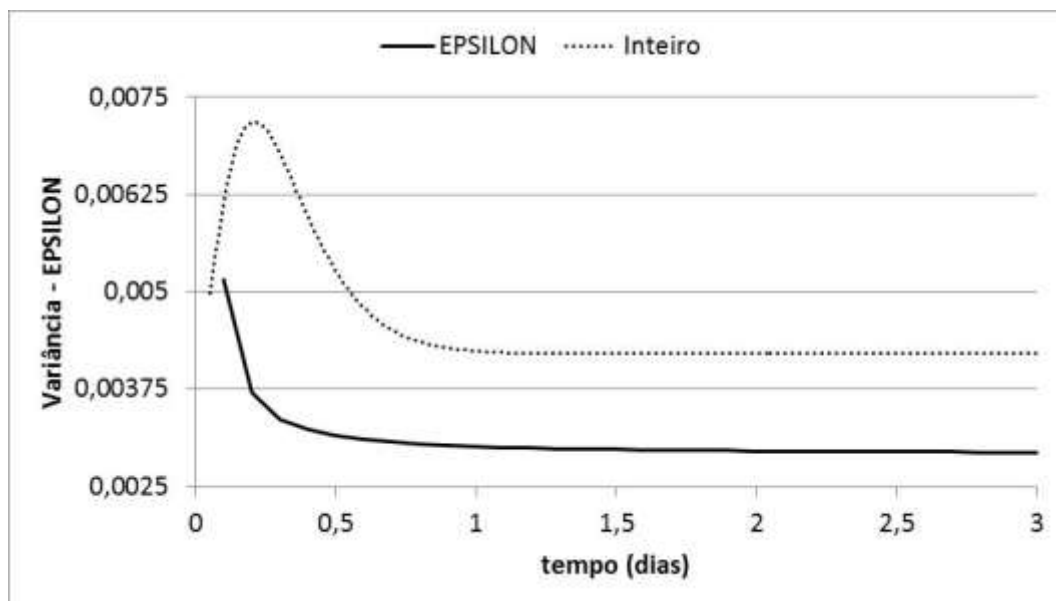


Figura 4.10: Variância de Predição de Experimentos Futuros, r20c15 – Abordagem 01

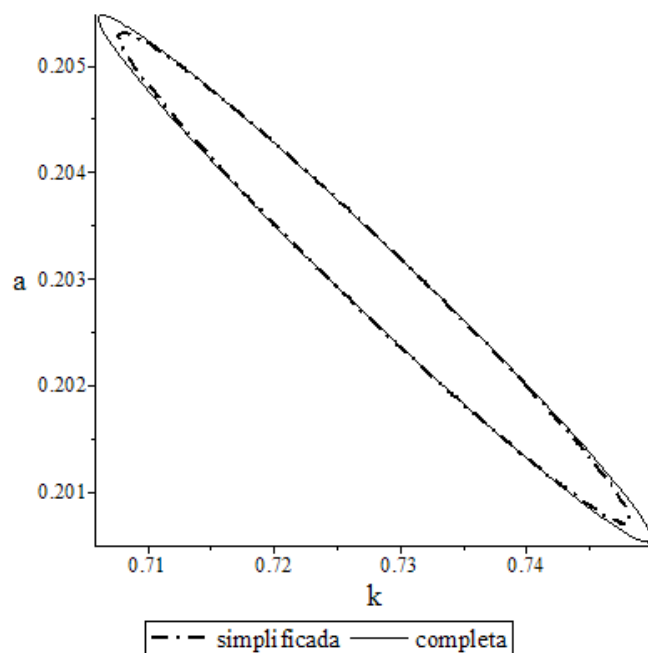
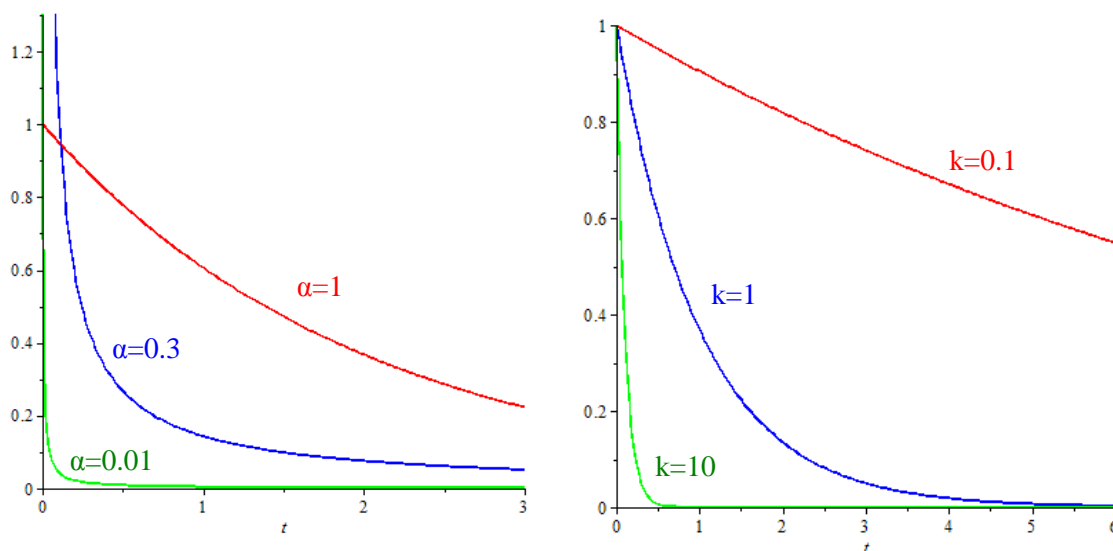


Figura 4.11: Região de confiança para problema linearizado considerando matriz Hessiana completa e simplificada – Abordagem 01

A Figura 4.11 apresenta a região de confiança paramétrica calculada utilizando a matriz Hessiana completa (Eq. (3.18)) e a matriz Hessiana simplificada (Eq.(3.29)). Observa-se que as regiões são praticamente coincidentes, o que já era esperado, haja vista a proximidade entre os valores dos desvios padrão dos parâmetros, conforme apresentado na Tabela 4.1. É de suma importância ressaltar que a região de confiança não contém valores de ordem inteira para o parâmetro α , consequentemente, pode-se afirmar que a ordem fracionária é de fato fracionária.

Para verificação da correlação paramétrica negativa, a Figura 4.12 apresenta algumas simulações de caráter genérico. Na Figura 4.12A pode-se observar o efeito do parâmetro α . Nota-se que para um valor fixo do parâmetro k , ao se reduzir o valor do parâmetro α , o processo se aproxima de uma dinâmica instantânea, ou estado quasi-estacionário. Na Figura 4.12B pode-se observar o efeito do parâmetro k . Nota-se que para um valor fixo do parâmetro α , ao se aumentar o valor do parâmetro k , o processo se aproxima de uma dinâmica instantânea, ou estado quasi-estacionário. Desta forma, observa-se o efeito contrário entre os parâmetros α e k correspondente à correlação negativa reportada na Tabela 4.1.



(A) – Influência do parâmetro α ($k=0,5$)

(B) – Influência do parâmetro k ($\alpha=0,5$)

Figura 4.12: Correlação Paramétrica negativa

Uma região de confiança paramétrica mais ampla pode ser obtida com o auxílio da Eq. (3.33). Neste cálculo, a região de confiança paramétrica é calculada considerando o caráter não-linear do problema de estimação de

parâmetros. A Figura 4.13 apresenta a região obtida. Inicialmente, deve ser destacado que, devido ao fato do problema ser não linear, a região de confiança pode ser maior e não necessariamente com o formato elipsoidal, como pode ser observado. Uma segunda análise mostra que a região de confiança está inclinada para cima, diferentemente da região obtida na Figura 4.11. Ressalta-se que o coeficiente de correlação é válido apenas para análise de sistemas lineares, assim, como a análise apresentada na Figura 4.13 é não linear, não existe a obrigatoriedade de a região ser voltada para baixo, ou seja, apresentar inclinação negativa. Ressalta-se que a região de confiança foi obtida considerando um nível de confiança de 95%.

Finalmente, deve ser enfatizado que mesmo utilizando a abordagem não linear para o cálculo da região de confiança, a ordem da derivada, α , não contém valores inteiros, haja vista que o valor superior de α na região de confiança é de aproximadamente 0,6. Novamente, pode-se observar que a ordem fracionária obtida é, de fato, fracionária. Caso o limite superior fosse maior ou igual a 1, o processo, sob o ponto de vista estatístico, poderia ser considerado de ordem inteira.

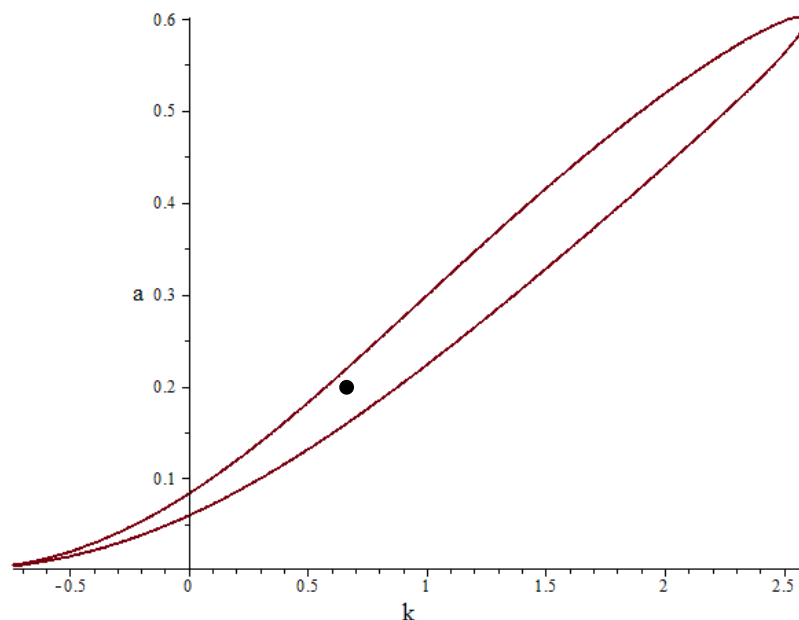


Figura 4.13: Região de confiança para o problema não linearizado – Abordagem 01

3. Resultados – Abordagem 02

Como apresentado anteriormente, esta abordagem utiliza os dados dos experimentos r20c10 e r20c15 para a modelagem, estimando-se, assim, um conjunto global de parâmetros. Os resultados da estimação de parâmetros, bem como desvio padrão paramétrico para cada modelo são apresentados na Tabela 4.4.

Inicialmente, observa-se que o modelo de ordem fracionária apresentou menor valor da função objetivo quando comparado ao modelo de ordem inteira. O cálculo da variância paramétrica também foi realizado utilizando as duas abordagens apresentadas para o cálculo da matriz Hessiana, ou seja, a forma completa, utilizando a Eq. (3.18) e forma aproximada, dada pela Eq. (3.29).

A partir da Tabela 4.4, observa-se que o modelo de ordem fracionária também apresentou boa correlação com os dados experimentais ($r=0,99$), mesmo considerando o conjunto global de dados formado por r20c10 e r20c15. Como na Abordagem 01 (ver Tabela 4.1), observa-se, que os valores estimados dos parâmetros k e α são maiores que o respectivo desvio padrão paramétrico, refletido em sua significância estatística. Observa-se que a escolha da forma de cálculo da matriz Hessiana também influencia o valor do desvio padrão do parâmetro, porém, similarmente à Abordagem 01, de forma não acentuada, haja vista a pequena diferença entre os valores de desvio padrão. Portanto, para fins de análise e predição, serão escolhidos os desvios paramétricos calculados com a matriz Hessiana completa. Finalmente, deve-se mencionar que os parâmetros apresentam correlação elevada e negativa. Por outro lado, ressalta-se que os valores reportados na Tabela 4.4 foram os que apresentaram menor valor no problema de estimação de parâmetros o qual foi refeito com diversas estimativas iniciais, como realizado na Abordagem 01.

Em uma segunda etapa de análise, foi realizado o teste de comparação entre o conjunto de dados experimentais e o conjunto de dados preditos pelo modelo de ordem fracionária e pelo modelo de ordem inteira, considerando os valores estimados apresentados na Tabela 4.4. O resultado reportado na Tabela 4.2 mostra que tanto as médias quanto as variâncias dos conjuntos são estatisticamente iguais, para um nível de confiança de 95%, ao serem analisados os experimentos r20c10 e r20c15 simultaneamente.

Tabela 4.4: Resultados da estimação de parâmetros – Abordagem 02

	Modelo	Parâmetro (θ_i)	Desvio Padrão δ_{θ_i}	IC: $\theta_i \pm t_{(NE-NR-NP, 1-\alpha/2)} \cdot \delta_{\theta_i}$ $\theta_i \pm Z_{(1-\alpha/2)} \cdot \delta_{\theta_i}$	Matriz de Variância Paramétrica [V_{θ}]	Matriz de Correlação Paramétrica [Vr_{θ}]	Coefficiente de Correlação r	F_{OBJ}
r20c10 r20c15	EPSILON	k: 0,650	0,231	$0,65 \pm 0,50$ $0,65 \pm 0,45$	$\begin{bmatrix} 5,34 \cdot 10^{-2} & -6,57 \cdot 10^{-3} \\ -6,57 \cdot 10^{-3} & 3,31 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -0,986 \\ -0,986 & 1 \end{bmatrix}$	0,99	$1,78 \cdot 10^{-2}$
		a: 0,201	0,029	$0,20 \pm 0,06$ $0,20 \pm 0,05$				
	EPSILON*	k: 0,650	0,226	$0,65 \pm 0,50$ $0,65 \pm 0,44$		$\begin{bmatrix} 1 & -0,986 \\ -0,986 & 1 \end{bmatrix}$	0,99	$1,78 \cdot 10^{-2}$
		a: 0,201	0,028	$0,20 \pm 0,06$ $0,20 \pm 0,05$				
	Ordem Inteira	k: 4,412	0,256	$4,4 \pm 1,0$			0,99	$4,00 \cdot 10^{-2}$
	Ordem Inteira*	k: 4,412	0,201	$4,4 \pm 0,8$			0,99	$4,00 \cdot 10^{-2}$

* Cálculo da matriz Hessiana foi realizado usando a simplificação conforme Eq. (3.29).

Tabela 4.5: Teste de comparação de conjuntos: experimental e modelo – Abordagem 02

Modelo	EPSILON	Ordem Inteira
Hipótese inicial:	$\delta_{y^E}^2 = \delta_{y^M}^2$	
$F_{\text{experimental}}$	1,00	1,57
$F_{\text{crítico}}$	2,69	2,69
Conclusão: $F_{\text{experimental}} < F_{\text{crítico}}?$	Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.	
Hipótese inicial:	$\bar{y}^E = \bar{y}^M$	
$t_{\text{experimental}}$	0,093	0,214
$t_{\text{crítico}}$	2,056	2,056
Conclusão: $t_{\text{experimental}} < t_{\text{crítico}}?$	Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.	

Conforme realizado na Abordagem 01, também é necessário verificar se os resíduos apresentam média estatisticamente igual a zero. Como mencionado, caso este resultado seja observado, sugere que as diferenças entre valores preditos e experimentais tendem a ser aleatórias, indicando que a estrutura matemática do modelo é adequada para descrição do comportamento dos dados experimentais. A Tabela 4.6 apresenta os resultados do teste estatístico considerando um nível de 95% de confiança. A partir dos resultados, observa-se que os resíduos referentes a ambos modelos são estatisticamente nulos, portanto são adequados para a descrição dos conjuntos experimentais.

Tabela 4.6: Teste do resíduo – Abordagem 02

Modelo	EPSILON	Ordem Inteira
Hipótese Inicial:	$\overline{\text{delta}} = 0$	
$\overline{\text{delta}}$	0,0085	0,0222
δ_{delta}^2	0,0028	0,0507
$t_{\text{experimental}}$	0,604	0,369
$t_{\text{crítico}}$	2,160	2,160
Resultado	$\overline{\text{delta}} = 0$	

A Figura 4.14 e a Figura 4.2 apresentam o gráfico de resíduo e as respectivas barras de erro para cada ponto dos experimentos, r20c10 e r20c15, respectivamente. As barras foram calculadas usando a Eq. (4.1), obtida a partir de técnicas de propagação de erros. Como observado para a Abordagem 01, nestas figuras pode-se observar que os resíduos do modelo ÉPSILON são menores que os resíduos do modelo e ordem inteira, indicando um melhor ajuste dos dados, fato também observado pelo valor de F_{OBJ} apresentado na Tabela 4.4.

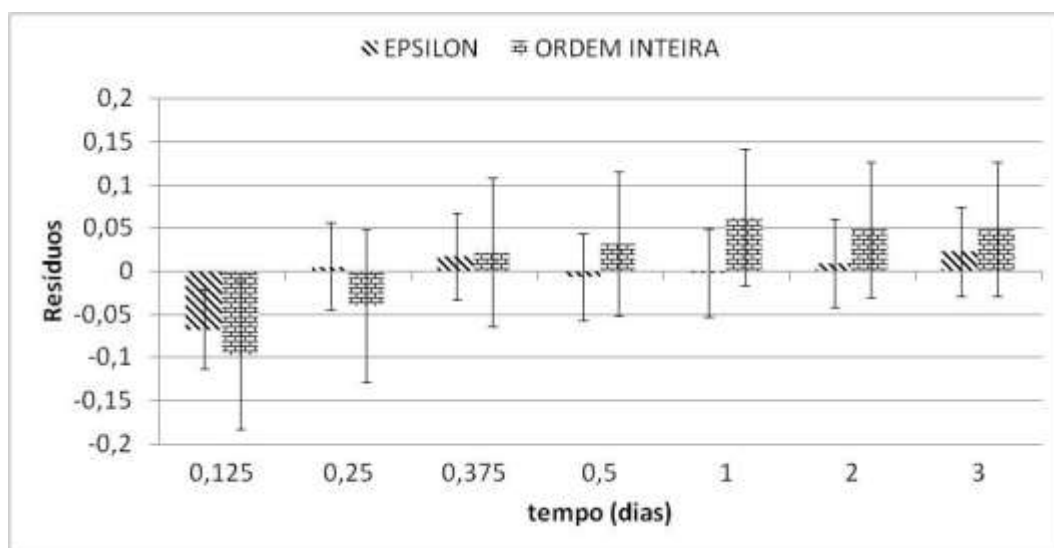


Figura 4.14: Gráfico dos Resíduos para a modelagem global – r20c10 – Abordagem 02

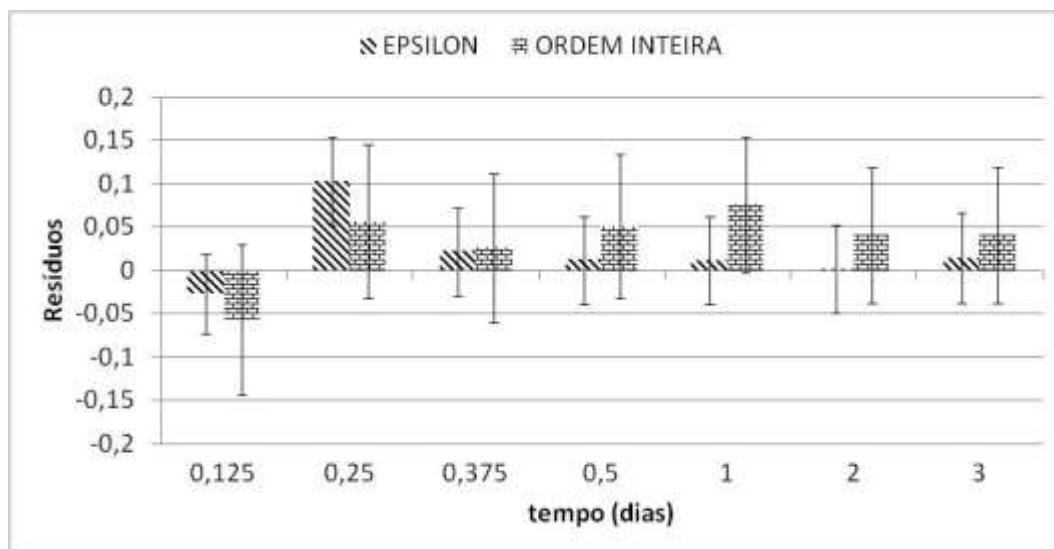


Figura 4.15: Gráfico dos Resíduos para a modelagem global – r20c15 – Abordagem 02

Conforme pode ser visto na Figura 4.3 e na Figura 4.17, é apresentada uma comparação entre valores experimentais e as respectivas predições dos modelos de ordem inteira e de ordem fracionária, para os experimentos r20c10 e r20c15. As barras de erro verticais representam o valor de δ_{yE} , obtido a partir da Eq. (3.17). Por outro lado, as barras de erro horizontais representam os valores de δ_{yM} , obtidos a partir da Eq. (3.34). Observa-se que a distância entre os valores preditos pelo modelo e os experimentais foi pequena. Este fato é esperado uma vez que ambos os conjuntos de dados foram utilizados para a

estimação dos parâmetros. Porém observa-se, em ambos os casos, que as previsões do modelo de ordem inteira são ligeiramente piores, além de apresentarem maior incerteza de predição dos dados experimentais utilizados na estimação de parâmetros (δ_{y^M}).

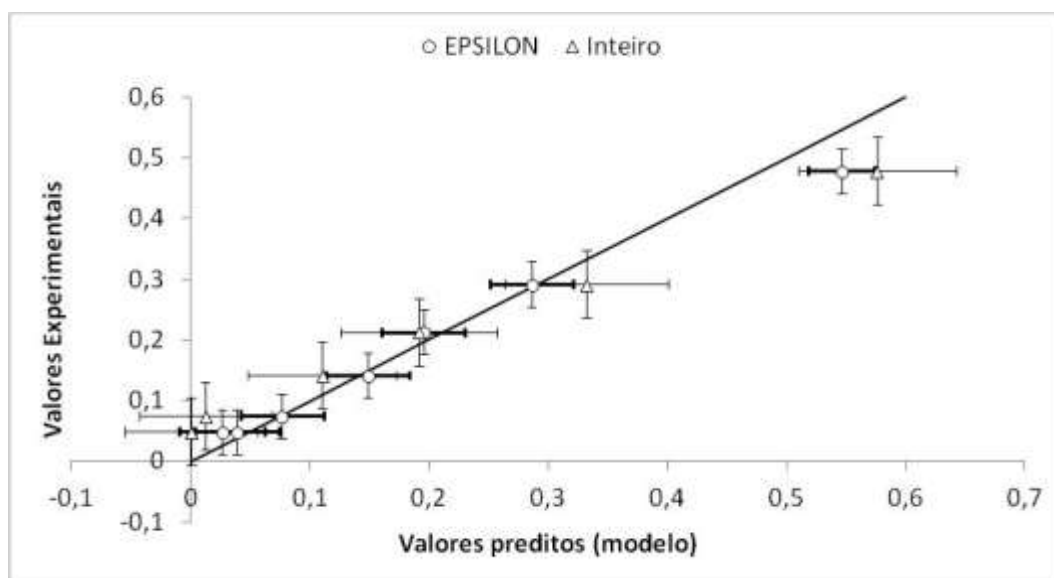


Figura 4.16: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo global – r20c10 – Abordagem 02

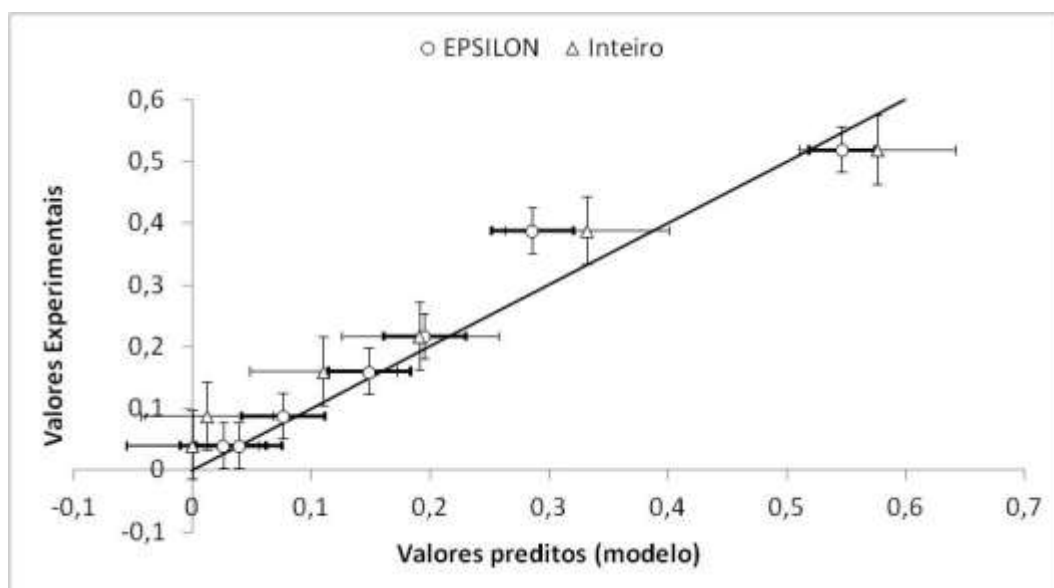


Figura 4.17: Valores experimentais em função dos valores preditos pelo modelo global – r20c15 – Abordagem 02

Uma forma alternativa de análise dos modelos é feita pela Figura 4.18 para o modelo de ordem fracionária e pela Figura 4.19 para o modelo de ordem inteira. Nestas figuras, a barra de erro vertical foi calculada pela Eq. (3.17), ao passo que a região de confiança foi calculada com base na Eq. (3.38), referente à predição da variância de experimentos futuros. Como analisado na Abordagem 01, em relação ao modelo fracionário, independente do experimento, observa-se um bom ajuste devido à proximidade entre pontos experimentais e predições do modelo.

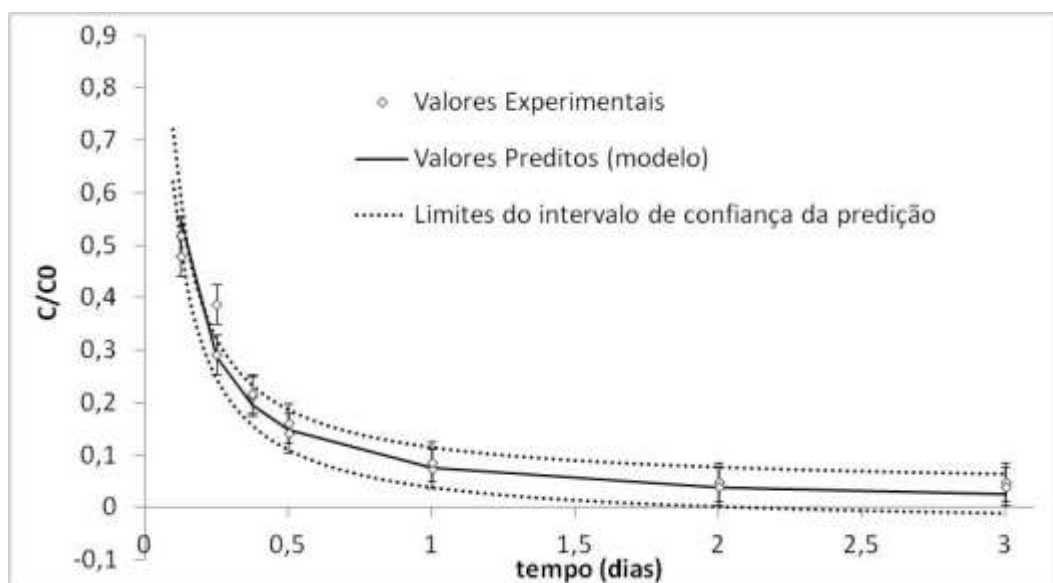


Figura 4.18: Valores experimentais e valores preditos *versus* tempo, modelo fracionário, r20c10 e r20c15 – Abordagem 02

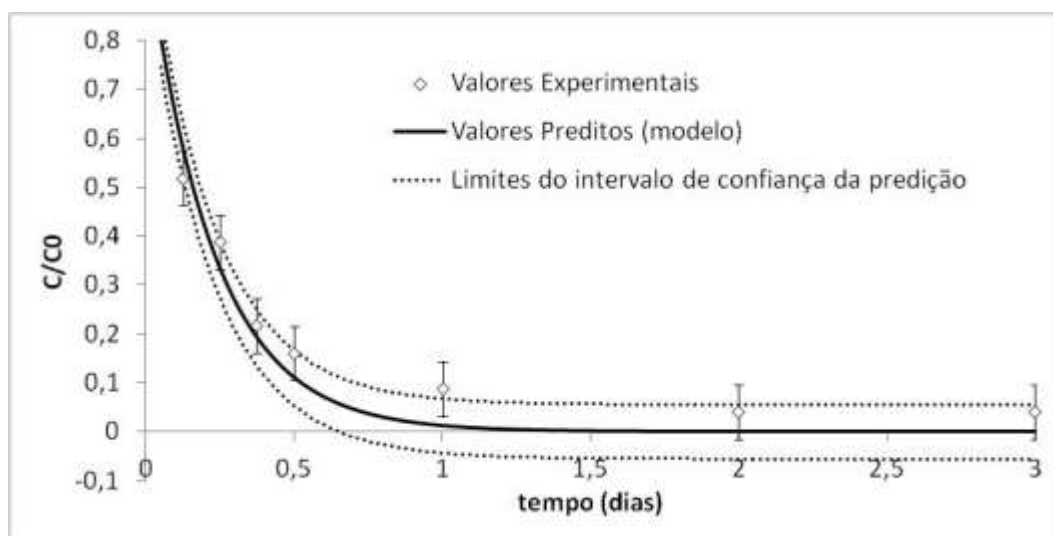


Figura 4.19: Valores experimentais e valores preditos *versus* tempo, modelo inteiro, r20c10 e r20c15 – Abordagem 02

O estudo da variância de predição de experimentos futuros, que não foram utilizados na estimação de parâmetros, também é de bastante importância. Em complemento às figuras anteriores, a Figura 4.20 apresenta a variância de predição de pontos experimentais futuros referentes à r20c10 ou à r20c15 usando o modelo fracionário e o modelo de ordem inteira. Observa-se que a variância do modelo fracionário é menor para os dois experimentos. Observa-se, também, que até o período de 1 dia de experimento a variância apresenta variação significativa. Este é o período no qual se processa a maior parte do comportamento dinâmico da sorção como pode ser observado na Figura 4.18 e na Figura 4.19. Desta forma, o modelo fracionário mostra sua superioridade não apenas na descrição dos dados experimentais como na predição tanto de experimentos futuros e/ou pontos futuros das corridas experimentais.

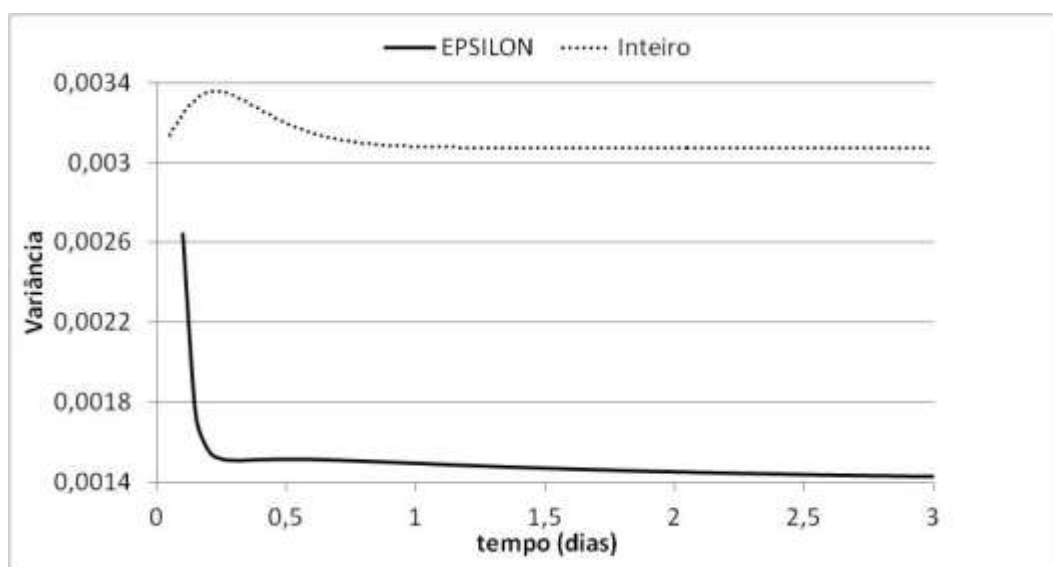


Figura 4.20: Variância de Predição de Experimentos Futuros, global.

Finalmente, como realizado na Abordagem 01, deve-se analisar a região de confiança paramétrica. A Figura 4.21 apresenta região de confiança paramétrica considerando o cálculo pela Eq. (3.32), ou seja, o cálculo da região de confiança paramétrica a partir de uma análise linear nos parâmetros. Na Tabela 4.4, observou-se que a correlação paramétrica é negativa, desta forma, a região elipsoidal é inclinada para baixo. Além disso, observa-se que o elipsoide também é estreito e comprido, fruto da correlação paramétrica reportada na Tabela 4.4.

A Figura 4.21 apresenta a região de confiança paramétrica calculada utilizando a matriz Hessiana completa (Eq. (3.18)) e a matriz Hessiana simplificada (Eq.(3.29)). Observa-se que as regiões são praticamente coincidentes, o que já era esperado, haja vista a proximidade entre os valores dos desvios padrão dos parâmetros, conforme apresentado na Tabela 4.4, similarmente aos resultados obtidos na Abordagem 01. É de suma importância ressaltar que a região de confiança não contém valores de ordem inteira para o parâmetro α , consequentemente, pode-se afirmar que a ordem fracionária é de fato fracionária. Desta forma, o tamanho do conjunto de dados, maior na Abordagem 02, não alterou o fato de o modelo fracionário ser, de fato, fracionário.

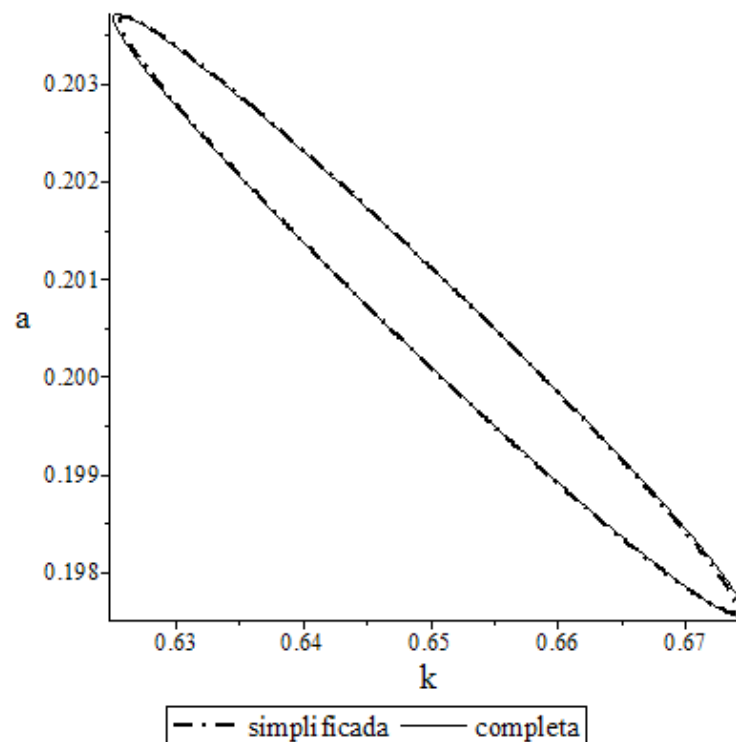


Figura 4.21: Região de confiança para problema linearizado considerando a matriz Hessiana completa e simplificada – Abordagem 02

Uma região de confiança paramétrica mais ampla pode ser obtida com o auxílio da Eq. (3.33), considerando o caráter não-linear do problema de estimação de parâmetros. A Figura 4.22 apresenta a região de confiança paramétrica obtida. Novamente, deve ser destacado que como a região foi obtida considerando uma análise não-linear nos parâmetros, a mesma é maior

do que o caso linear, não apresentando o formato elipsoidal. Além disso, como obtido na Abordagem 01, a região de confiança está inclinada para cima, diferentemente da região obtida na Figura 4.21.

Finalmente, deve ser enfatizado que mesmo utilizando a abordagem não linear para o cálculo da região de confiança, a ordem da derivada, α , continua não contendo valores inteiros, haja vista que o valor superior de α na região de confiança é de aproximadamente 0,5. Novamente, pode-se observar que a ordem fracionária obtida é, de fato, fracionária.

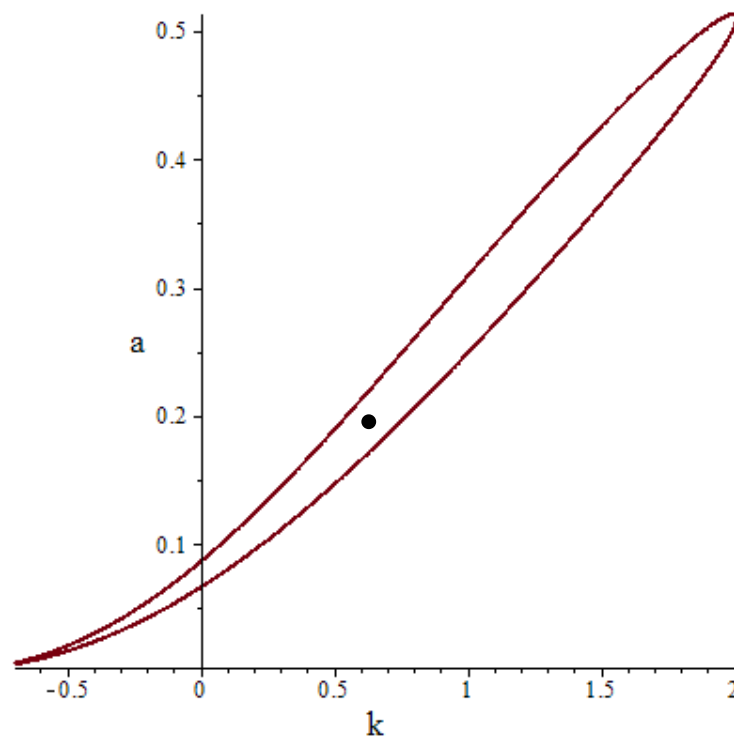


Figura 4.22: Região de confiança para o problema não linearizado – Abordagem 02

Após a análise das duas abordagens, pode-se comprovar tanto com a primeira quanto com a segunda que o modelo proposto é de fato fracionário, foi estimada uma derivada fracionária de ordem 0,20 aproximadamente, e avaliando as regiões de confiança viu-se que em nenhum momento esta ordem ultrapassou o valor 1. Com a Abordagem 01, mostrou-se que é possível realizar extrapolações com o modelo, por meio do aumento da concentração inicial de chumbo, ao passo que para o modelo inteiro isso não foi possível. Pode-se usar o conjunto completo de dados, que foi o caso da Abordagem 02, quando os dois conjuntos de dados foram simultaneamente utilizados para estimação dos

parâmetros dos modelos. A Figura 4.23 consolida os resultados para as duas abordagens. Sua análise mostra que independente da abordagem os desvios entre experimento e modelo são pequenos.

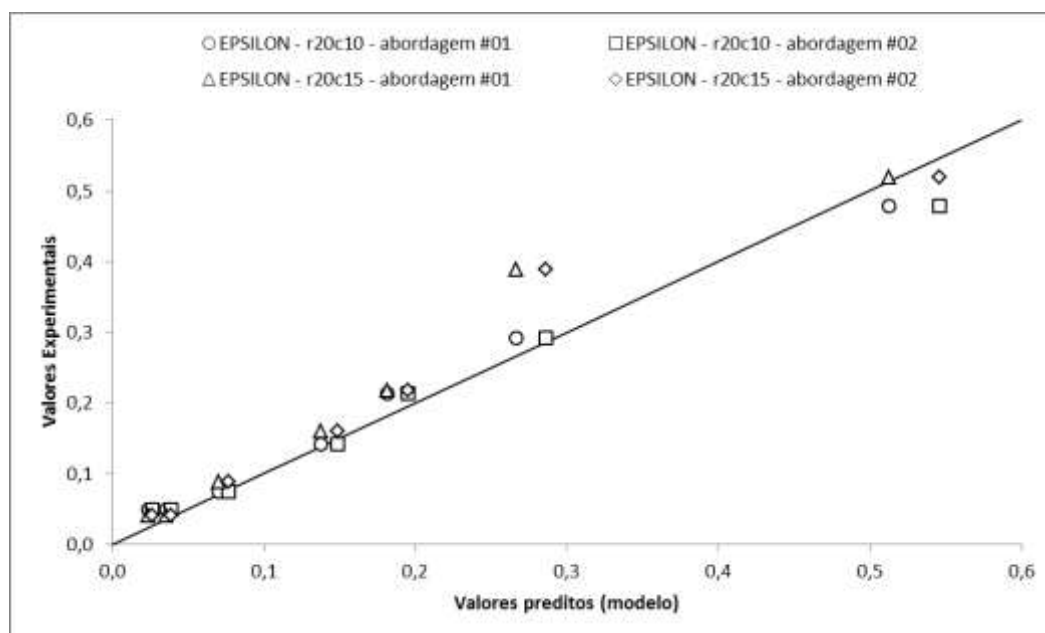


Figura 4.23: Comparação entre as duas abordagens

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposta a modelagem matemática da sorção de metais pesados por meio de modelos reacionais de ordem inteira e de ordem fracionária. A partir de dados experimentais reportados na literatura, foram realizadas tarefas de estimação de parâmetros com métodos determinísticos e estocásticos para correta descrição dos dados experimentais.

A tarefa de estimação de parâmetros foi realizada utilizando duas abordagens distintas. Na Abordagem 01, um dos conjuntos de dados experimentais foi utilizado para estimação de parâmetros e o outro foi utilizado com fins de validação dos modelos propostos. Na Abordagem 02, os conjuntos de dados foram simultaneamente utilizados para a estimação dos parâmetros dos modelos. Após a estimação, foi realizada a análise estatística dos modelos, visando obter a região de confiança paramétrica e variância das predições dos modelos.

Durante a análise e validação estatística do modelo, diferentes abordagens foram utilizadas. Inicialmente, o cálculo da matriz de variância paramétrica foi realizado considerando o cálculo da matriz Hessiana de forma completa e de forma simplificada, mas para o estudo realizado, as diferenças não foram significativas. Além disso, a partir da variância paramétrica, foram geradas regiões de confiança, as quais podem ser obtidas a partir de uma linearização do problema de estimação de parâmetros ou a partir da análise do problema não linear propriamente dito. Assim, a análise do problema de forma linearizada levou a regiões de confiança elipsoidais e mostrando correlação paramétrica elevada e negativa. Por outro lado, a abordagem não linear levou a uma região de confiança maior, mas em ambos os casos, a ordem do modelo permaneceu sempre fracionária.

Concluiu-se que o modelo de ordem fracionária apresentou melhores resultados quando comparado ao modelo de ordem inteira. Além disso, ressaltou-se que a ordem do modelo fracionária foi estatisticamente validada como fracionária. Ressalta-se, ainda, que o modelo fracionário, na Abordagem 01, conseguiu ser utilizado de forma satisfatória para a extrapolação de condições experimentais, fato não alcançado pelo modelo de ordem inteira. Desta forma, a modelagem desenvolvida pode ser utilizada com sucesso no estudo da sorção de metais pesados.

Capítulo 6 – REFERÊNCIAS

AKAR, T., TUNALI, S. **Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution.** Bioresource Technology, 97, 1780-1787, 2006.

ALLOUCHE, F. N., MAMERI, N., GUIBAL, E. **Pb(II) Biosorption on *Posidonia oceanica* biomass.** Chemical Engineering Journal, 168, 1174–1184, 2011.

ARAUJO, R. R. L. **Modelagem de Processo de Biossorção de chumbo Utilizando a Macrófita Aquática *Eichhornia crassipes*.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2011.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation.** 1ST Ed. Academic Press: New York, 1974.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA no. 430, 2011.

BROUERS, F., SOTOLONGO-COSTA, O. **Generalized fractal kinetics in complex systems (application to biophysics and biotechnology),** Physica A, 368, 165-175, 2005.

CAMARGO, R. F. **Cálculo Fracionário e Aplicações.** Tese de Doutorado, UNICAMP, 2009.

CHA, J., CUI, M., JANG, M., CHO, S. Y., MOON, D. H. • KHIM, J. **Kinetic and mechanism studies of the adsorption of lead onto waste cow bone powder (WCBP) surfaces.** Environmental Geochemical Health, 33, 81–89, 2011.

CHEN, Z. WEI MA, MEI HAN. **Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models.** Journal of Hazardous Materials 155, 327–333, 2008.

CHU, K. H., FENG, X.KIM, E. Y.HUNG , Y. T. **Biosorption Parameter Estimation with Genetic Algorithm.** Water 3, 177-195, 2011.

DENG, W. **Short Memory Principle and a Predictor-Corrector Approach for Fractional Differential Equations.** Journal of Computational and Applied Mathematics, 206, 174-188, 2006.

DU, Y., ZHU, L., SHAN, G. **Removal of Cd^{2+} from contaminated water by nano-sized aragonite mollusk shell and the competition of coexisting metal ions.** Journal of Colloid and Interface Science, 367, 378–382, 2011.

ENGLEZOS,P.; KALOGERAKIS,N. **Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers.** 1ST Ed. Marcel Dekker: New York, 2001.

FERREIRA, L. S., RODRIGUES, M. S., CARVALHO, J. C. M.,LODIB, A., FINOCCHIO, E., PEREGO, P., CONVERTI, A. **Adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems.** Chemical Engineering Journal, 173, 326–333, 2011.

GASPARD, S., ALTENORA, S., PASSE-COUTRINA, N., OUENSANGA, A., BROUERS, F. **Parameters from a new kinetic equation to evaluate activated carbons efficiency for water treatment.** Water Research, 40, 3467-3476, 2006.

GIONA,M.; ROMAN,H.E. **A theory of transport phenomena in disordered-systems.** Chemical Engineering Journal. 49, 1-10, 1992.

GOMES, E. M. **Desenvolvimento de Isoterma de Sorção de Metal Pesado Baseada no Cálculo Fracionário.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2012.

GUPTA, V.K. , RASTOGI, A. **Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase** Journal of Hazardous Materials, 153, 759–766, 2007

GUPTA, S., BABU, B. V., **Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies.** Chemical Engineering Journal, 150, 352–365, 2009

HILFER, R. **Applications of Fractional Calculus in Physics.** 1st Ed. World Scientific, Singapore, 2000.

HIMMELBLAU, D.M.; EDGAR, T.F. **Optimization of Chemical Processes.** 1ST Ed. McGraw-Hill: New York, 1988.

ICZ: Instituto de Metais Não Ferrosos, 2013.

IMSL. Fortran Numerical Library. Visual Numerics. 2006.

ISFER, L. A. D. **Aplicação de Técnicas de Identificação e Controle Fracionários à Indústria Petroquímica.** Dissertação de Mestrado, UFPR, 2009.

ISFER, L. A. D.; LENZI, E.K.; LENZI, M.K. **Identification of Biochemical Reactors Using Fractional Differential Equations.** Latin American Applied Research. 40, 193-198, 2010.

KOCAOBA, S. **Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite.** Desalination, 244, 24–30, 2008.

KHAN, A., BADSHAH, S., AIROLDI, C. **Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine,** Chemical Engineering Journal, 171, 159-166, 2011.

LEBEDEV, N.N. **Special Functions & Their Applications.** 1ST Ed. Dover Publications: New York, 1972.

LOW, K. S., LEE, C. K., LEO, A. C. **Removal of metals from electroplating wastes using banana pith.** Bioresource Technology, 51, 227-231, 1994.

MACHADO, J. A. T. **A probabilistic interpretation of the fractional-order differentiation.** Fractional Calculus & Applied Analysis, 6, 73-80, 2003.

MALIK, A. **Environmental challenge vis a vis opportunity: The case of water hyacinth.** 2007.

MARTI, K. **Stochastic Optimization Methods.** 2ND Ed. Springer-Verlag: Berlin, 2010.

MARTINS, R.J.E. **Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas,** Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto: Faculdade de Engenharia, 2004.

MEILANOV, R. P., SVESHNIKOVA, D. A., SHABANOV, O. M. **Fractal Nature of Sorption Kinetics.** J. Phys. Chem. A, vol. 106, No. 48, 11771-11774, 2002.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** Tese de Doutorado, UEM, 2009.

NCIBI, M.C., MAHJOUB, B., SEFFEN, M., BROUERS, F., GASPARD, S. **Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto Posidonia oceanica fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation.** Biochemical Engineering Journal, 46, 141–146, 2009.

OLDHAM, K.B.; SPANIER, J. **The Fractional Calculus.** 1ST New York, Ed. Dover Publications, 2006.

OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry.** 1ST Ed. Wiley-VHC: New York, 1999.

PAVASANT, P., APIRATIKUL, R., SUNGKHUM, V., SUTHIPARINYANONT, P., WATTANACHIRA, S., MARHABA, T.F. **Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*.** Bioresource

Technology 97, 2321–2329, 2005.

PINTO,J.C.; LAGE,P.L.C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. 1ª Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2001.

PINTO,J.C.; SCHWAAB,M. **Análise de Dados Experimentais. I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1ª Ed. Editora e-Papers: Rio de Janeiro, 2007.

PODLUBNY, I. **Fractional Differential Equations**. 1st New York Ed. Academic Press, 1999.

REIDLER, N. M. V. L.; GÜNTHER, W. M. R. **Impactos ambientais e sanitários causados por descarte inadequado de pilhas e baterias usadas**.

RICE,R.G.; DO,D.D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**. 1ST Ed. John Wiley & Sons: New York, 1994.

RYBA, A. **Modelagem da Biossorção de Mercúrio com Macrófitas Envolvendo Equações Diferenciais de Ordem Inteira e Fracionária**. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2011

SANTOS,M.C. **Utilização da macrófita aquática (Eichhornia crassipes) como filtro biológico no tratamento de efluentes contaminados com chumbo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 1999.

SANTOS,M.C.; LENZI,E. **The use of aquatic macrophytes (Eichhornia crassipes) as a biological filter in the treatment of lead contaminated effluents**. Environmental Technology. 21, 615-622, 2000.

SANTOS, M.C., LENZI, E., GOMES, E.M., LENKI, M. K., LENZI, E.K. **Development of heavy metal sorption isotherm using fractional calculus**. International Review of Chemical Engineering, 3, n. 6, 2011.

SARI, A., TUZEN, M., CITAK, D. SOYLAK, M. **Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials, 148, 387-394.

SHENG, P. X., TING, Y. P., CHEN, P. J., HONG, L. **Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms.** Journal of Colloid and Interface Science, 275, 131-141, 2004.

VERMA, V. K., TEWARI, S. RAI, J. P. N. **Ion Exchange during heavy metal bio-sorption from aqueous solution by dried biomass of macrophytes.** Bioresource Technology, v. 99 , 1932-1938, 2008.

VOLESKY, B. **Biosorbent materials.** Biotechnol. Bioenergy. Symp. 121-126, 1986.

VOLESKY, B. HOLAN, Z. R. **Review: Biosorption of heavy metals.** Biotechnol. Program. 11, 235-250, 1995.

VOLESKY, B., WEBWE, J., PARK, J.M., **Continuous flow metal biosorption in a renewable sargassum column.** Water research, 37, 297-306, 2001.

VUOLO, J.H. **Fundamentos da Teoria de Erros.** 1a Ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1992.

ZHU, J., COZZOLINO, V., PIGNA, M., HUANG, Q., CAPORALE, A. G., VIOLANTE, A. **Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major Elements.** Chemosphere, 84, 484–489, 2011.